N° D'ORDRE : 75

THESE

PRESENTEE A

L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR INGENIEUR

PAR

Mario VIZCARRA-MENDOZA

Ingeniero Químico
Maestría en Ingeniería Química (Ing. de Procesos)
de la Universidad Nacional A. de Mexico

ETUDE DE LA DESULFURATION D'UN GAZ DANS UN REACTEUR MULTIETAGE A COUCHES FLUIDISEES FONCTIONNANT EN CONTINU

Soutenue le 14 Décembre 1979 devant la Commission d'Examen

MM. H. ANGELINO — Président

P. BOURBON
R. BUGAREL
C. LAGUERIE
R. VOIRIN
— Examinateurs

N° D'ORDRE :

THESE

PRESENTEE A

L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR INGENIEUR

PAR

Mario VIZCARRA-MENDOZA

Ingeniero Químico
Maestría en Ingeniería Química (Ing. de Procesos)
de la Universidad Nacional A. de Mexico

ETUDE DE LA DESULFURATION D'UN GAZ DANS UN REACTEUR MULTIETAGE A COUCHES FLUIDISEES FONCTIONNANT EN CONTINU

Soutenue le 14 Décembre 1979 devant la Commission d'Examen

MM. H. ANGELINO — Président

P. BOURBON
R. BUGAREL
C. LAGUERIE
R. VOIRIN
— Examinateurs

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE

PRESIDENT D'HONNEUR

M. le Professeur ESCANDE
Membre de l'Institut

PRESIDENT

M. le Professeur MONTEL

VICE-PRESIDENTS

M. CONSTANT	Professeur
M. ENJALBERT	Professeur
M. MARTY	Professeur
M. ANDRE	Maître-Assistant

Directeur de l'E.N.S.A.T.	M. le Professeur RAYNAUD
Directeur de l'E.N.S.C.T.	M. le Professeur LATTES
Directeur de l'E.N.S.E.E.I.H.T.	M. l'Ingénieur Principal de l'Armement CRESTIN
Directeur de l'I.G.C.	M. le Professeur GARDY

SECRETAIRE GENERAL

M. CRAMPES

PROFESSEURS HONORAIRES

M. BIREBENT
M. ESCANDE - Membre de l'Institut
M. DIEHL
M. HAMANT

PROFESSEURS

M. ALBERTINI	Cytologie et pathologie végétales
M. ANGELINO	Génie Chimique
M. BAJON	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. BAUDRAND	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. BELLET	Mécanique - Hydraulique
Melle BERDUCOU	Physiologie végétale appliquée
M. BOURGEAT	Pédologie
M. BRUEL	Informatique
M. BUGAREL	Génie Chimique
M. BUIS	Biologie quantitative
M. CALMON	Chimie agricole
M. CANDAU	Zootechnie
M. CONSTANT	Chimie minérale
M. COSTES	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. COUDERC	Génie Chimique
M. DABOSI	Métallurgie et réfractaires
M. DAT	Mécanique - Hydraulique
M. ECOCHARD	Agronomie
M. ENJALBERT	Génie Chimique

.../.

M. FABRE	Mécanique - Hydraulique
M. FALLOT	Biotechnologie végétale appliquée
M. FOCH	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. GARDY	Génie Chimique
M. GASET	Chimie industrielle
M. GILOT	Génie Chimique
M. GOURDENNE	Chimie- Physique
M. GRUAT	Mécanique - Hydraulique
M. HOFFMANN	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. LABAT	Ichtyologie appliquée
M. LEFEUVRE	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. LENZI	Chimie industrielle
M. MARTY	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. MASBERNAT	Mécanique - Hydraulique
M. MATHEAU	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. MATHIEU	Chimie analytique
M. MONTEL	Chimie inorganique
M. MORA	Génie chimique
M. MORARD	Physiologie végétale appliquée
M. MORELIERE	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. MURATET	Génie chimique
M. NOAILLES	Mathématiques
M. NOUGARO	Mécanique - Hydraulique
M. TERRON	Zoologie
M. THIRRIOT	Mécanique - Hydraulique
M. TRANNOY	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. TRUCHASSON	Mécanique - Hydraulique
M. VOIGT	Chimie minérale

(mis à jour le 26 novembre 1979)

Je tiens à remercier très vivement Monsieur le Professeur H. GARDY, Directeur de l'Institut du Génie Chimique pour m'avoir accueilli dans son établissement.

Monsieur le Professeur H. ANGELINO m'a accepté dans son laboratoire et a bien voulu présider le jury de thèse. Qu'il trouve ici l'assurance de ma gratitude.

Monsieur R. BUGAREL, Professeur à l'Institut du Génie Chimique, a bien voulu s'intéresser à cette étude, je tiens à lui exprimer mes remerciements les plus sincères.

Je n'oublierai pas l'expérience de travail que j'ai acquise dans le laboratoire de fluidisation gazeuse. Je remercie très sincèrement son directeur, Monsieur C. LAGUERIE, Maître-Assistant à l'Institut du Génie Chimique, qui a su me donner le courage et l'orientation nécessaires pour mener à bon terme ce travail.

Monsieur R. VOIRIN, Ingénieur au Centre de Recherche de LACQ de la S.N.E.A.P. m'a permis de travailler dans son laboratoire et a accepté d'être membre du jury, ainsi que Monsieur P. BOURBON, Professeur de l'I.N.S.E.R.M., qui a bien voulu examiner ce mémoire, qu'ils trouvent ici l'expression de mes plus vifs remerciements.

Cette étude s'inscrit dans les activités de toute une équipe et à ce titre je ne saurais oublier l'aide efficace que m'ont apporté tous mes camarades et particulièrement Messieurs J. KONKOLEWSKI, L. POLLINI et G. HENGL.

Je ne saurais oublier l'amitié que m'ont apporté tous mes camarades du laboratoire des transferts dans les milieux dispersés, en particulier Messieurs H. PEYMAN, P. PANIER et J.J. PENE.

Enfin, je remercie tout le personnel de l'Institut du Génie Chimique pour son aide.

Aprovecho esta oportunidad para hacer patente mi agradecimiento a los gobiernos francés y mexicano por me haber dado el apoyo economico y la confianza, sin los cuales no hubiera podido realizar este studio. Muy especialmente a las personas que me orientaron de la Faculdad de Quimica de la Universidad Nacional Autonoma de Mexico.

TABLE DES MATIERES

Pages

INTRODUCTION 1

CHAPITRE I - BIBLIOGRAPHIE

I - LA DESULFURATION DES GAZ - 5

I.1 Le procédé SHELL 7

I.2 Mécanisme et cinétique de la sorption de SO_2 sur CuO 8

I.3 Etude de la réaction en couche fluidisée 10

II - LES MODELES DE REACTEURS A COUCHE FLUIDISEE - 10

II.1 Classification des modèles 11

II.1.1 Modèles simples diphasiques 11

II.1.2 Modèles à bulles 12

II.2 Modèles d'Orcutt et Davidson 13

III - LES COUCHES FLUIDISEES MULTIETAGEES - 15

- CONCLUSION - 17

CHAPITRE II - APPAREILLAGE ET MISE AU POINT DU PROCESSUS EXPERIMENTAL

I - APPAREILLAGE - 20

I.1 L'unité de désulfuration 20

I.1.1 Le réacteur 20

I.1.2 Le circuit des gaz 22

I.1.3 Le circuit de solide 22

I.2 L'unité de régénération 23

II - METHODES ANALYTIQUES ET PREPARATION DU SORBANT - 24

II.1 Analyse des gaz 24

II.2 Préparation du sorbant 25

II.3 Propriétés et analyse du sorbant 25

II.3.1 Granulométrie et masse volumique 25

II.3.2 Surface spécifique et distribution du volume des pores 26

II.3.3 Analyse chimique du solide 29

III - EXPERIENCES PRELIMINAIRES DE MISE EN FLUIDISATION ET DE CIRCULATION DES PARTICULES DE SORBANT - 31
III.1 Vitesse minimale de fluidisation 31
III.2 Mise au point et conception des goulottes 31

IV - DESCRIPTION DU PROCESSUS EXPERIMENTAL - 33
IV.1 Sorption du dioxyde de soufre 33
IV.2 Régénération du sorbant 35

CHAPITRE III - EXPERIENCES - RESULTATS

I - STRATEGIE DES EXPERIENCES - 37
I.1 Détermination de l'influence du débit de solide, du débit de gaz, et de la hauteur des déverses sur le rendement en désulfuration 38
I.1.1 Planification factorielle 2^n 38
I.1.2 Choix des niveaux des facteurs 40
I.1.3 Répétition des expériences. Erreur expérimentale ... 41
I.1.4 Calcul des coefficients du polynôme 42
I.2 Influence de la température et de la concentration en dioxyde de soufre sur le rendement en désulfuration 43

II - RESULTATS EXPERIMENTAUX - DISCUSSION - 44
II.1 Résultats des expériences de la planification 2^3 44
II.1.1 Présentation des résultats 44
II.1.2 Calcul des rendements en désulfuration 47
II.1.3 Analyse statistique du rendement global 48
II.1.3.1 Corrélation des résultats 48
II.1.3.2 Estimation de la variance de l'erreur 49
II.1.3.3 Tests de signification des coefficients du modèle 50
II.1.3.4 Validité du modèle réduit 51
II.1.3.5 Variations du rendement global 52
II.1.4 Bilans en soufre dans le réacteur 54
II.2 Influence de la température et de la concentration en SO_2 dans le gaz à traiter 59

II.2.1 Présentation des résultats 59
II.2.2 Influence de la température sur le rendement 61
II.2.3 Influence de la concentration en SO_2 dans le gaz à traiter 62
II.3 Influence du nombre d'étages sur le rendement 63

- CONCLUSION - 65

CHAPITRE IV - MODELES DE COMPORTEMENT DU REACTEUR

I - DISTRIBUTION DU TEMPS DE SEJOUR DES PARTICULES - 70
I.1 Hypothèses et définitions 71
I.2 Bilan de population pour un appareil monoétagé 72
I.3 Bilan de population pour un appareil multiétagé 74
I.3.1 Premier étage 74
I.3.2 Deuxième étage 74
I.3.3 Généralisation des résultats à l'étage I 77

II - MODELES DE COMPORTEMENT DU REACTEUR - 80
II.1 Modèles diphasiques 80
II.1.1 Bilan matière sur le dioxyde de soufre 80
II.1.2 Concentrations des espèces solides sur le sorbant . 82
II.1.3 Expression de la vitesse de disparition du dioxyde de soufre de la phase gazeuse 84
II.1.4 Calcul des concentrations en dioxyde de soufre dans le gaz quittant chaque étage 86
II.1.5 Calcul du diamètre des bulles et de la hauteur de couche au minimum de fluidisation 88
II.2 Modèles monophasiques 90

III - COMPARAISON DES PREVISIONS FOURNIES PAR LES MODELES AVEC LES RESULTATS EXPERIMENTAUX - 92
III.1 Traitement des modèles 92
III.2 Prévisions des modèles. Comparaison avec les rendements expérimentaux 94

III.3 Tests de sensibilité des modèles 98
III.4 Analyse des résultats 98
III.5 Détermination de la distribution de concentration en cuivre non sulfaté des particules de sorbant 101

- CONCLUSION - 105

- CONCLUSION GENERALE - 106

- BIBLIOGRAPHIE - 109

- NOMENCLATURE - 111

- ANNEXES -

- INTRODUCTION -

L'un des problèmes les plus préoccupants de la civilisation industrielle est sans conteste la pollution de l'environnement naturel. L'accroissement de la pollution des eaux et de l'atmosphère a conduit la plupart des pays concernés à élaborer une législation et une règlementation afin de la contrôler. De nombreux chercheurs ont été incités à axer leurs efforts sur le problème et bon nombre de procédés basés sur l'épuration des rejets ou sur la rétention des polluants à la source ont été mis au point durant les deux dernières décennies.

Parmi les nombreux polluants de l'atmosphère, le dioxyde de soufre est certainement l'un des plus répandus. Il provient non seulement des rejets de l'industrie chimique mais aussi de ceux de la combustion de matières fossiles dans les centrales thermiques. Les charbons, quelle que soit leur qualité, de même que les huiles minérales renferment à l'état brut des quantités plus ou moins importantes de soufre ou de substances sulfurées. Lors de leur combustion, ces substances sont transformées en dioxyde de soufre dont la teneur dans les fumées peut atteindre 0,23% volume. La norme française en vigueur en 1976 concernant les rejets de soufre dans les fumées des chaudières est de 2 g par thermie à Paris, soit, traduite en SO_2, d'environ 1400 ppm. On peut prévenir l'émission de dioxyde de soufre par un traitement préalable des combustibles mais la tendance actuelle est d'éliminer le dioxyde de soufre au cours de la combustion elle-même ou par traitement des effluents. Ce dernier type de procédé présente un avantage indéniable : sa mise en oeuvre ne nécessite que des modifications mineures des installations existantes.

Nous avons entrepris une étude de la désulfuration de mélanges synthétiques d'air et de dioxyde de soufre par sorption chimique du polluant sur des particules d'alumine imprégnées d'oxyde de cuivre, dans un réacteur multiétagé à couches fluidisées fonctionnant en continu. Il s'agit d'une adaptation d'un procédé semi continu développé par la branche hollandaise de la société SHELL[1] en couche fixe. Ce travail fait suite à une première étude effectuée à l'Institut du Génie Chimique par BARRETEAU[2] dans un réacteur monoétagé à couche fluidisée.

Notre mémoire comportera quatre parties. Nous rappellerons tout d'abord quelques résultats antérieurs concernant la désulfuration des gaz et nous évoquerons les bases de la modélisation des réacteurs à couche fluidisée. Nous décrirons ensuite l'appareillage que nous avons mis au point et le processus expérimental que nous avons suivi lors de notre étude. Puis nous rendrons compte des résultats expérimentaux que nous avons obtenus. Enfin, nous proposerons des modèles phénoménologiques permettant de traduire la performance du système réactionnel.

- CHAPITRE I -

-- BIBLIOGRAPHIE --

CHAPITRE I

BIBLIOGRAPHIE

I - LA DESULFURATION DES GAZ -

I.1 Le procédé SHELL

I.2 Mécanisme et cinétique de la sorption de SO_2 sur CuO

I.3 Etude de la réaction en couche fluidisée

II - LES MODELES DE REACTEURS A COUCHE FLUIDISEE -

II.1 Classification des modèles

II.1.1 Modèles simples diphasiques

II.1.2 Modèles à bulles

II.2 Modèles d'Orcutt et Davidson

III - LES COUCHES FLUIDISEES MULTIETAGEES -

- CONCLUSION -

Dans ce chapitre, nous décrirons tout d'abord le procédé SHELL de désulfuration de fumées, puis nous rendrons compte des principaux résultats des études effectuées par BEST et YATES d'une part, BARRETEAU et coll. d'autre part, qui nous ont servi de références pour ce travail. Nous établirons ensuite une brève classification des modèles de réacteurs à couche fluidisée et nous donnerons les bases du modèle d'ORCUTT et DAVIDSON.

Enfin, nous essaierons de dégager l'intérêt d'utiliser des réacteurs multiétagés.

I - LA DESULFURATION DES GAZ -

Les procédés de désulfuration des fumées déjà développés dans l'industrie ou actuellement étudiés au laboratoire ou à l'échelle pilote sont nombreux et variés. En 1973, VAN HOUTE[3] en a dénombré soixante. Les plus importants peuvent être classés en deux grandes catégories :

- les procédés dits "par voie humide"
- les procédés dits "par voie sèche".

Les procédés par voie humide sont basés sur l'absorption du dioxyde de soufre dans des solutions aqueuses de composés minéraux ou organiques possédant le plus souvent des propriétés basiques ou parfois acides. Les absorbants les plus couramment utilisés sont la soude et l'ammoniaque ou bien parfois l'acide sulfurique dilué. L'absorption du SO_2 dans les solutions sodiques conduit à la formation du sulfite de sodium Na_2SO_3. La solution peut être régénérée par voie thermique ou par un traitement chimique à la chaux ou au calcaire. Dans ce dernier cas, le soufre est éliminé sous la forme de sulfite de calcium ou de gypse. L'absorption dans une solution ammoniacale s'effectue à basse température. L'ammoniac est régénéré à chaud ou par réaction avec du lait de chaux. Ces procédés présentent le plus souvent l'inconvénient de refroidir considérablement les gaz et ce qui nécessite leur chauffage après l'épuration si l'on veut les rejeter par l'intermédiaire d'une cheminée.

Les procédés par voie sèche sont basés pour la plupart sur la sorption chimique du dioxyde de soufre sur des particules solides. La réaction

conduit à la formation d'un sulfate. Elle s'effectue généralement à la température des fumées, ce qui permet le rejet des effluents à l'atmosphère dès la sortie du réacteur. Toutefois, plusieurs problèmes peuvent limiter l'application de ces procédés :

- la réutilisation du solide
- sa dégradation mécanique ou thermique
- la perte de charge subie par le gaz

De nombreux procédés utilisent la chaux comme sorbant[3]. Dans ce cas, la fixation du SO_2 s'effectue lors de la combustion même, par injection directe de poudre calcaire et dolomie dans la chaudière. Notons que dans certains cas, le solide partiellement transformé est remis en contact avec les fumées dans un laveur humide pour compléter la désulfuration. L'épuration conduit à la formation de différents produits : $CaSO_4$, $CaSO_3$, $MgSO_4$, $MgSO_3$, tous très difficiles à décomposer pour être régénérés.

Le choix d'oxydes métalliques tels que l'oxyde de manganèse activé, l'alumine alcalinisée, l'oxyde de cuivre[3,4,5], que l'on peut régénérer à partir du sulfate a permis de résoudre le problème de la réutilisation du sorbant.

Cependant, l'alternance des cycles sorption-régénération et le vieillissement du solide peuvent provoquer sa dégradation mécanique ou thermique entraînant par là-même une chute de l'efficacité de l'opération.

Ces problèmes peuvent être considérablement atténués lorsque les deux phases du cycle s'effectuent à la même température et dans des conditions hydrodynamiques semblables.

Enfin, la perte de charge subie par le gaz peut être un élément déterminant du choix du procédé. La pression des fumées à la sortie des fours n'est, le plus souvent, que de quelques centaines de millimètres d'eau. C'est pourquoi beaucoup de procédés évitent au gaz la traversée de la couche de solide et sont basés sur le léchage de plaques contenant le sorbant.

Parmi les nombreux procédés par voie sèche, le procédé SHELL breveté par la branche hollandaise de la société en 1971 est sans doute l'un des plus compétitifs.

I.1 Le procédé SHELL

Il s'agit d'un procédé régénératif d'absorption à sec. Dans ce procédé on utilise deux réacteurs à lit fixe. Chaque réacteur travaille alternativement en absorption et en régénération. Les deux opérations se font à même température (autour de 400°C).

Le procédé SHELL est basé sur la sorption chimique du dioxyde de soufre sur des particules d'alumine imprégnées d'oxyde de cuivre. La réaction mise en jeu est la suivante :

$$CuO + SO_2 + 1/2\ O_2 \rightarrow CuSO_4$$

Elle peut s'effectuer entre 300 et 500°C, l'optimum se situant autour de 400°C. Le sorbant est préparé par imprégnation de particules d'alumine poreuse par une solution de sulfate de cuivre. Toutefois la nature du sel de cuivre utilisé lors de l'imprégnation n'a pas une importance primordiale[6] pourvu que la concentration en oxyde de cuivre dans le solide sec soit comprise entre 4 et 6 g pour 100 g d'alumine[4,6].

Les particules sont disposées sur des plaques léchées par les fumées comme le montre la figure 1. La durée du cycle est de 50 mn et la perte de charge subie par les fumées n'excède pas de 20 cm H_2O.

Outre la transformation de l'oxyde de cuivre en sulfate, la sorption peut aussi entraîner la formation de sulfate d'aluminium et des sulfites de cuivre et d'aluminium. Cependant, la formation de ces produits ne peut avoir lieu que si la concentration en CuO est insuffisante à la surface du solide.

La régénération s'effectue en réduisant la sulfate par un mélange d'hydrogène et de monoxyde de carbone à une température de l'ordre de 400°C. Les réactions sont les suivantes :

$$CuSO_4 + 2\ H_2 \rightarrow Cu + SO_2 + 2\ H_2O$$

$$CuSO_4 + 2\ CO \rightarrow Cu + SO_2 + 2\ CO_2$$

Ce sont des réactions très rapides qui conduisent à l'obtention de cuivre métallique qui se réoxyde en CuO immédiatement au contact de l'oxygène contenu dans les fumées. Mais d'autres composés peuvent aussi apparaître lors de la régénération et notamment les sulfures de cuivre et d'aluminium.

Signalons cependant que la réduction par le méthane vers 350 à 425°C conduit essentiellement au cuivre métallique :

$$Cu\,SO_4 + 1/2\,CH_4 \rightarrow Cu^{\circ} + 1/2\,CO_2 + H_2O + SO_2$$

Quel que soit le réducteur utilisé, le mélange gazeux obtenu lors de la régénération du sorbant est riche en SO_2 (35% volume). Il peut être traité dans une unité CLAUS de désulfuration après élimination éventuelle de l'eau dans un absorbeur. On récupère ainsi le soufre pur par la réaction :

$$2\,H_2S + SO_2 \xrightarrow{\text{catalyseur}} 2\,H_2O + 3\,S$$

Signalons enfin que plusieurs études[3,4,5,6] ont montré que les propriétés physiques et chimiques du sorbant ne sont pas modifiées même après plusieurs cycles sorption-régénération.

1.2 Mécanisme et cinétique de la sorption de SO_2 sur CuO

BEST et YATES[7] ont étudié la vitesse de la réaction de sorption du dioxyde de soufre sur l'oxyde de cuivre dans un réacteur à couche fixe. Le solide a été préparé par imprégnation de particules d'alumine poreuse de 1 mm de diamètre, par une solution de nitrate de cuivre : $Cu(NO_3)_2 \cdot 3\,H_2O$. Le passage du nitrate à l'oxyde de cuivre a été effectué dans un lit fluidisé par de l'air à 450°C pendant 24 heures. Le gaz à traiter était un mélange synthétique d'air et de SO_2 à une concentration de 0,15 à 0,5% en volume. Les expériences ont été réalisées entre 300°C et 430°C. La concentration en oxyde de cuivre sur l'alumine était comprise entre 4 et 5,4% en masse, et la masse totale de sorbant dans le réacteur était de 8,0 grammes.

Les auteurs ont montré que leurs résultats étaient décrits avec la meilleure précision en décomposant la réaction en deux étapes.

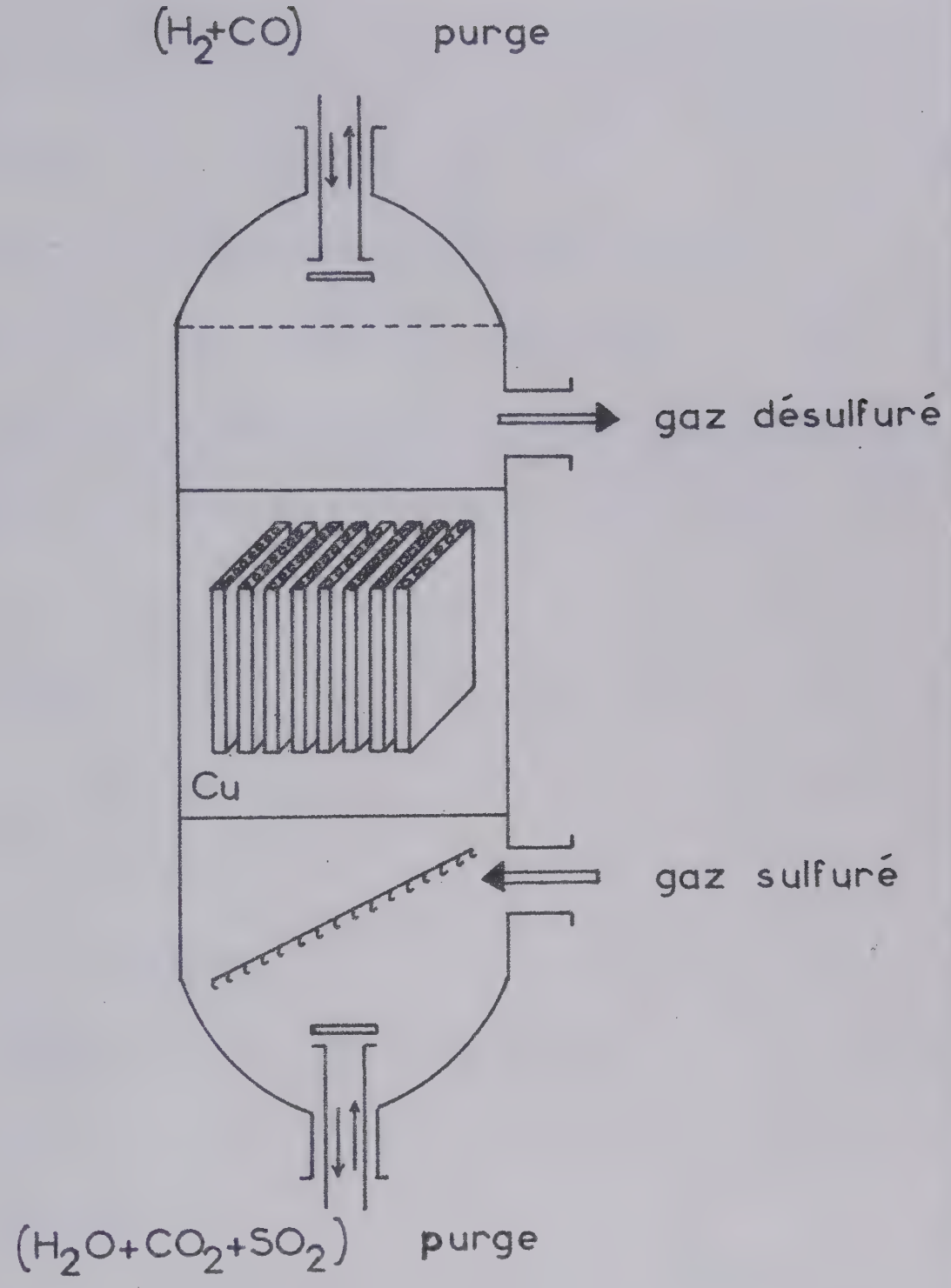


FIG.1.- PROCEDE SHELL.

La première étape correspond à la transformation de l'oxyde de cuivre en oxysulfate :

$$CuO, CuO + SO_2 + 1/2\ O_2 \xrightarrow{k_1} CuO, Cu\ SO_4 \qquad (I)$$

la deuxième étant la formation de sulfate à partir de l'oxysulfate :

$$CuO, Cu\ SO_4 + SO_2 + 1/2\ O_2 \xrightarrow{k_2} Cu\ SO_4, Cu\ SO_4 \qquad (II)$$

Le grand excès d'oxygène par rapport au dioxyde de soufre dans le mélange réactionnel a permis aux auteurs de simplifier les cinétiques en s'appuyant sur une dégénérescence d'ordre. Ils ont finalement proposé les expressions suivantes :

- pour la réaction (I)

$$-\frac{d[SO_2]}{dt} = r_1 = k_1 [SO_2] [CuO, CuO] \qquad (1)$$

avec $k_1 = A_1\ e^{-E_1/RT}$
et $A_1 = 2147$ l/mol s
$E_1 = 17620$ J/mol

- pour la réaction (II)

$$-\frac{d[SO_2]}{dt} = r_2 = k_2 [SO_2] [CuO, Cu\ SO_4] \qquad (2)$$

avec $k_2 = A_2\ e^{-E_2/RT}$
et $A_2 = 143{,}6$ l/mol s
$E_2 = 14540$ J/mol

On constate que les énergies d'activation des deux réactions sont assez peu différentes, ce qui paraît normal puisqu'elles conduisent à des espèces similaires. En outre, on peut penser que les deux réactions passent par des intermédiaires activés qui ont des structures moléculaires voisines. Par contre, la

différence des constantes A_1 et A_2 indique probablement que l'accès aux sites actifs à la surface des particules pour la deuxième réaction est plus difficile que pour la première réaction.

I.3 Etude de la réaction en couche fluidisée

L'adaptation du procédé SHELL au lit fluidisé avec circulation des particules de sorbant permettrait la réalisation d'une opération parfaitement continue. C'est ce qui a incité BARRETEAU[2] à examiner la performance d'un réacteur de 94 mm de diamètre et 300 mm de hauteur alimenté en continu par des particules de sorbant de granulométrie comprise entre 500 et 1000 µm. Il a fait varier le débit de solide entre 1 et 3 Kg/h, le débit de gaz entre 3,4 et 7 N m^3/h et la hauteur de la couche au repos entre 5 et 12 cm. La concentration molaire de SO_2 dans le gaz à traiter est restée fixée à 3000 ppm. Par ailleurs, BARRETEAU a choisi plusieurs valeurs de la température de la réaction comprises entre 245 et 320°C. Dans ces conditions, il a obtenu des rendements en désulfuration compris entre 22 et 58%. Il a en outre observé que le rendement augmente avec le débit de solide et la hauteur de la couche au repos, alors qu'il diminue sensiblement quand le débit de gaz augmente. Quant à la température, elle ne paraît avoir qu'une faible influence.

Dans la mesure où l'on peut considérer que le solide est bien mélangé dans une couche fluidisée, et où une fraction plus ou moins importante du gaz traverse la couche sous forme de bulles sans pratiquement se trouver en contact avec le solide, il est évident que le rendement ne peut pas atteindre une valeur très élevée. Cependant, en s'appuyant sur des modèles simples et sans tenir compte de la distribution de temps de séjour du solide dans le réacteur, BARRETEAU a montré que des rendements de plus de 90% pouvaient être obtenus en utilisant un réacteur à quatre ou cinq étages.

II - LES MODELES DE REACTEURS A COUCHE FLUIDISEE -

Les problèmes posés par l'adaptation des réacteurs à couche fluidisée à l'échelle industrielle relèvent essentiellement d'une certaine

méconnaissance du comportement tant hydrodynamique que physico-chimique de tels systèmes. De nombreux modèles ont cependant été proposés depuis une vingtaine d'années mais la plupart d'entre eux se réfèrent à des réactions catalytiques où le solide ne subit donc pas de transformation. En outre, à notre connaissance il n'existe aucun modèle de réacteur à circulation continue de solide.

II.1 Classification des modèles

Les modèles de réacteurs à lit fluidisé sont basés sur la distinction de deux phases : une phase particulaire formée par le gaz et les particules, appelée phase dense ou émulsion et une phase dispersée correspondant aux bulles et englobant parfois avec elles le solide qu'elles entraînent dans leur sillage. Les équations des modèles expriment les bilans de matière relatifs à chacune des phases. Elles prennent en compte les transferts de matière qui se développent entre les deux phases. Notons que les couches fluidisées étant essentiellement des milieux isothermes, et comme tous les modèles sont relatifs au régime permanent, aucun auteur ne fait donc intervenir de bilan thermique.

Les modèles peuvent être classés en deux grandes catégories :

- les modèles simples diphasiques
- les modèles à bulles.

II.1.1 Modèles simples diphasiques

Les bulles sont assimilées à une phase continue en écoulement piston. Ces modèles sont fondés sur des hypothèses nombreuses et variées qui se rapportent au choix des phases, à la quantité de gaz transportée par la phase bulle, au comportement hydrodynamique de l'émulsion et au transfert de matière entre ces deux phases[8,9].

La plupart des modèles de cette catégorie ont été développés à partir de l'hypothèse selon laquelle le débit de gaz en excès par rapport au minimum requis pour la mise en fluidisation, traverse le lit sous forme de bulles[12,15,17,18]. Ils se distinguent les uns des autres sur les autres hypothèses.

Ainsi, le comportement du gaz dans l'émulsion peut aller du mélange parfait à l'écoulement piston, certains auteurs admettant une diffusion

axiale[12,16,18], d'autres un écoulement descendant du gaz[14,19], d'autres enfin assimilant l'émulsion comme une série de mélangeurs[17].

Quant aux bulles, certains considèrent qu'elles ne contiennent pas de solide[12,15,16,17,19], alors que d'autres leur adjoignent les particules qui se trouvent dans leur sillage et dans le nuage qui les entourne[10,14]. Ces modèles contiennent de nombreux paramètres ajustables. Ils présentent donc l'inconvénient de nécessiter la réalisation d'expériences pour déterminer les valeurs de ces paramètres. Cependant, ils peuvent être utiles pour évaluer la performance d'un réacteur dont les caractéristiques sont voisines de celles d'un réacteur existant.

II.1.2 Modèles à bulles

Ces modèles reposent sur les caractéristiques des bulles individuelles[8,9]. Les hypothèses les plus souvent émises sont à peu près les mêmes que pour les modèles simples diphasiques. Ainsi, la plupart de ces modèles sont basés sur la théorie des deux phases pour exprimer le débit de gaz qui traverse la couche sous forme de bulles. De même, les bulles sont considérées vides de particules[22,13,25] ou bien renfermant du solide[23,24,21]. Indiquons cependant que KUNII et LEVENSPIEL[11] admettent implicitement l'existence d'une troisième phase constituée par le nuage et le sillage des bulles. D'autres hypothèses concernent la taille des bulles : les unes la considèrent comme uniforme[11,21,22,23,26] alors que d'autres tenant compte de la coalescence envisagent sa variation en fonction du niveau dans la couche[20,25].

Les hypothèses relatives au transfert de matière entre les bulles et l'émulsion sont des plus diverses : pas de résistance au transfert bulle-nuage[23,24,20,21], pas de résistance nuage-émulsion[13,22,25], transfert bulle-nuage par diffusion et écoulement gazeux en régime fermé[11,13,22,26], transfert nuage-émulsion par diffusion[24,11], etc...

Notons que dans ces modèles, toutes les propriétés caractéristiques peuvent être calculées à partir des théories hydrodynamiques développées par DAVIDSON et HARRISON[13], MURRAY[13,27], ROWE[27], ou à partir d'études expérimentales plus récentes permettant de prévoir le diamètre des bulles et leur vitesse[28,29]. Ainsi ces modèles devraient permettre de concevoir des installations réelles sans le recours aux expériences. En fait, le comportement

hydrodynamique des couches est basé sur des expériences effectuées au laboratoire et dont l'extrapolation à une échelle plus grande reste toujours incertaine.

II.2 Modèles d'ORCUTT et DAVIDSON[12,13]

BARRETEAU, LAGUERIE[27] et ANGELINO[30] ont testé plusieurs modèles pour essayer de traduire les résultats enregistrés lors des expériences de désulfuration de l'air en couche fluidisée. Ils ont supposé que les concentrations en oxyde de cuivre $[CuO.CuO]$, en oxysulfate de cuivre $[CuO.CuSO_4]$ et en sulfate $[Cu\ SO_4, Cu\ SO_4]$ sont les mêmes sur toutes les particules à un instant donné. Dans ces conditions, ils ont observé que le paramètre le plus important pour tous les modèles est la hauteur de couche. Ainsi, pour les hauteurs de couche les plus petites, les modèles basés sur l'écoulement piston du gaz dans l'émulsion s'avèrent les plus représentatifs tandis que pour les hauteurs de couche les plus grandes l'hypothèse de mélange du gaz dans l'émulsion semble le mieux refléter les conditions du système. Les auteurs ont, en outre, trouvé que les modèles d'ORCUTT et DAVIDSON fournissent quelles que soient les conditions, les meilleures prédictions de la conversion globale.

Les deux modèles d'ORCUTT et DAVIDSON sont basés sur des hypothèses simples :

- distinction de deux phases dans la couche : la phase émulsion et les bulles entièrement vides de particules
- débit de gaz dans les bulles égal à l'excès par rapport au débit minimum de fluidisation
- bulles de dimensions uniformes
- échange de matière entre les bulles et l'émulsion à la fois par diffusion et par circulation de gaz à travers les bulles
- vitesse de réaction du premier ordre
- pas de réaction dans les bulles.

Ils diffèrent essentiellement par l'hypothèse relative au comportement du gaz dans l'émulsion. Deux cas sont envisagés :

- mélange parfait
- écoulement piston.

L'intégration des équations de bilans sur chacune des phases conduit aux résultats suivants :

- pour le mélange parfait

$$\frac{C_s}{C_e} = \beta\, e^{-X} + \frac{(1 - \beta\, e^{-X})^2}{1 - \beta\, e^{-X} + k'} \qquad (3)$$

- pour l'écoulement piston

$$\frac{C_s}{C_e} = \frac{1}{m_1 - m_2} \left[m_1\, e^{-m_2 H} \left(1 - \frac{m_2 H U_{mf}}{X\, U}\right) - m_2\, e^{-m_1 H} \left(1 - \frac{m_1 H U_{mf}}{X\, U}\right) \right] \qquad (4)$$

avec

$$m = \frac{X + k'}{2H(1 - \beta)} \pm \left[(X + k')^2 - 4\, k'\, X\, (1 - \beta) \right]^{\frac{1}{2}} / 2H(1 - \beta) \qquad (5)$$

où

$$\beta = 1 - U_{mf}/U \qquad (6)$$

$$X = QH/U_B\, V_B \qquad (7)$$

$$k' = k\, H_{mf}/U \qquad (8)$$

β représente la fraction de gaz qui traverse la couche sous forme de bulles

X est le nombre d'unités de transfert entre les deux phases

k' le nombre d'unités de réaction dans la couche

Q le flux de matière transférée entre les deux phases par unité de volume de couche

k la constante de réaction.

Si l'on se place dans des conditions limites, les équations (3) et (4) peuvent se simplifier.

Ainsi, lorsque k' tend vers l'infini, les deux équations deviennent

$$\frac{C_s}{C_e} = \beta\, e^{-X} \qquad (9)$$

Ce cas correspond à une réaction très rapide. La fraction de gaz qui traverse la couche sous forme de bulles est court-circuitée et le taux de conversion ne dépend plus que des caractéristiques hydrodynamiques de la couche et de leurs conséquences sur l'échange de matière entre les deux phases.

Au contraire, lorsque X tend vers l'infini, l'équation (3) correspondant à l'hypothèse de mélange parfait du gaz dans l'émulsion s'écrit alors

$$\frac{C_s}{C_e} = \frac{1}{1 + k'} \qquad (10)$$

et l'équation (4) correspondant à l'écoulement piston du gaz dans l'émulsion se réduit à

$$\frac{C_s}{C_e} = e^{-k'} \qquad (11)$$

C'est le cas lorsque l'échange de matière entre les deux phases est très intense. Du point de vue de la réaction, la couche fluidisée se comporte comme un milieu dispersé homogène, c'est-à-dire comme si le gaz transporté par les bulles percolait entièrement à travers l'émulsion.

Ces modèles s'avèrent cependant très imparfaits puisqu'ils supposent que les bulles sont uniformément distribuées et ont un diamètre constant à travers la couche. En outre, les auteurs considèrent que les bulles sont en régime ouvert, c'est-à-dire qu'elles n'opposent qu'un court-circuit temporaire au contact gaz-particules. Ces hypothèses sont cependant plausibles dans le cas de couches de faible épaisseur où le diamètre des bulles varie peu et où les bulles restent suffisamment petites pour que le gaz qui les traverse ne soit pas totalement courtcircuité. Ce sont sans doute les raisons pour lesquelles ces modèles représentaient assez correctement les résultats de BARRETEAU.

III - LES COUCHES FLUIDISEES MULTIETAGEES -

Dans un réacteur à couche fluidisée opérant en continu, la présence des bulles limite le contact gaz-solide et de ce fait les rendements peuvent

se trouver réduits. En outre, les particules qui sont bien mélangées à l'intérieur de la couche possèdent une large distribution de temps de résidence qui se traduit par une non uniformité de concentrations des especes qui les constituent. Ainsi, des particules peuvent quitter le réacteur sans avoir réagi alors que d'autres qui ont séjourné très longtemps dans la couche peuvent être saturées en produit final et se trouver par là-même totalement inactives vis-à-vis du gaz. Ceci conduit donc à abaisser l'efficacité de tels systèmes.

Ces inconvénients peuvent être en grande partie éliminés par l'étagement du réacteur. A la sortie de chaque couche le gaz qui a réagi dans l'émulsion et celui qui a été transporté par les bulles se trouvent remélangés avant d'attaquer l'étage supérieur. Si le nombre d'étages est suffisant, tout le gaz peut réagir et globalement l'effet de court-circuit du gaz dû aux bulles disparaît. Par ailleurs, une colonne multiétagée se comporte vis-à-vis du solide comme une cascade de réacteurs homogènes, ce qui a tendance à uniformiser le temps de séjour global des particules dans le système. Pour un réacteur à plusieurs étages le taux de transformation du solide devient donc plus uniforme.

Le principal désavantage des réacteurs multiétagés réside bien entendu dans l'augmentation sensible de la perte de charge à cause de l'accroissement du nombre de distributeurs. Cependant, l'utilisation de distributeurs à faible perte de charge comme les distributeurs à billes[31] ou des distributeurs à plaques perforées conçus rationnellement permet de réduire cet inconvénient.

La détermination de la distribution de temps de séjour des particules dans des réacteurs monoétagés ou multiétagés à circulation continue de solide repose sur les bilans de population. Dans leur ouvrage "FLUIDIZATION ENGINEERING"[11], KUNII et LEVENSPIEL traitent de ce problème.

En exprimant qu'à chaque instant, en régime permanent, le nombre de particules ayant séjourné entre t et t + dt dans un étage est constant, on peut facilement établir que :

$$n = \frac{1}{\bar{\tau}} \exp\left(-\frac{t}{\bar{\tau}}\right) \qquad (12)$$

où n est la densité de particules par unité de volume de couche unite de temps de séjour et $\bar{\tau}$ le temps de séjour moyen.

Pour un réacteur comportant N_e étages, la densité en particules n ayant séjourné un temps total t dans l'ensemble du réacteur est donnée par l'expression :

$$n = \frac{1}{(N_e - 1)\,\overline{\tau_l}} \left(\frac{t}{\overline{\tau_l}}\right)^{N_e - 1} \mathrm{EXP}\left(-\frac{t}{\overline{\tau_l}}\right) \qquad (13)$$

où $\overline{\tau_l}$ est le temps de séjour moyen pour l'étage l.

- CONCLUSION -

Parmi les procédés de désulfuration des gaz, le procédé SHELL apparaît l'un des plus compétitifs. Ce procédé basé sur le léchage par le gaz de plaques garnies de particules d'alumine imprégnées d'oxyde de cuivre présente cependant l'inconvénient d'être un procédé semi continu nécessitant des cycles de sorption et de régénération du solide. L'adaptation de ce procédé au lit fluidisé avec circulation continue des particules solides dans un réacteur à un seul étage s'est avéré très prometteur, mais des résultats compétitifs ne peuvent être obtenus que par l'utilisation de réacteurs multiétagés.

L'extrapolation à l'échelle industrielle des résultats obtenus dans les réacteurs fluidisés de laboratoire pose le problème de la représentativité des modèles. Ces modèles sont nombreux et on peut les classer en deux types : les modèles simples diphasiques et les modèles à bulles. Parmi ces derniers, les modèles d'ORCUTT et DAVIDSON qui, bien que ne présentant pas de grande sophistication, donnent cependant une représentation souvent suffisamment précise du comportement du système. Ces modèles établis dans le cas de réactions catalytiques doivent être modifiés pour tenir compte de la circulation des particules et de ses conséquences sur la distribution des temps de séjour dans le cas de réacteurs multiétagés notamment.

- CHAPITRE II -

-- APPAREILLAGE ET MISE AU POINT --
DU PROCESSUS EXPERIMENTAL

CHAPITRE II

APPAREILLAGE ET MISE AU POINT DU PROCESSUS EXPERIMENTAL

I - APPAREILLAGE -

I.1 L'unité de désulfuration

I.1.1 Le réacteur

I.1.2 Le circuit des gaz

I.1.3 Le circuit de solide

I.2 L'unité de régénération

II - METHODES ANALYTIQUES ET PREPARATION DU SORBANT -

II.1 Analyse des gaz

II.2 Préparation du sorbant

II.3 Propriétés et analyse du sorbant

II.3.1 Granulométrie et masse volumique

II.3.2 Surface spécifique et distribution du volume des pores

II.3.3 Analyse chimique du solide

III - EXPERIENCES PRELIMINAIRES DE MISE EN FLUIDISATION ET DE CIRCULATION DES PARTICULES DE SORBANT -

III.1 Vitesse minimale de fluidisation

III.2 Mise au point et conception des goulottes

IV - DESCRIPTION DU PROCESSUS EXPERIMENTAL -

IV.1 Sorption du dioxyde de soufre

IV.2 Régénération du sorbant

Dans ce chapitre, nous décrirons tout d'abord l'appareillage que nous avons utilisé pour effectuer les expériences. Nous parlerons ensuite de la technique d'analyse des gaz que nous avons choisie puis nous indiquerons le mode de préparation du sorbant, ses principales propriétés physiques et les techniques d'analyse chimique qui ont été employées pour déterminer les concentrations des différentes espèces sur les particules solides.

Nous rendrons compte des résultats d'expériences préliminaires que nous avons effectuées en vue de déterminer les caractéristiques de mise en fluidisation et de circulation des particules.

Enfin, nous décrirons le processus expérimental que nous avons suivi au cours de nos expériences.

I - APPAREILLAGE -

L'installation expérimentale comporte deux sections indépendantes l'une de l'autre : l'appareillage utilisé pour l'étude de la sorption du dioxyde de soufre sur l'oxyde de cuivre et celui nécessaire pour régénérer le solide. L'ensemble de cette installation est représenté schématiquement sur la figure 2. Nous allons maintenant décrire chacune de ces deux sections.

1.1 L'unité de désulfuration

Cet appareillage est représenté sur la figure 3. Il comprend essentiellement :

- le réacteur,
- le circuit des gaz avec le préchauffeur,
- le circuit du solide avec le préchauffeur, la trémie et la vanne d'alimentation du solide,
- les appareils de contrôle et de mesures.

1.1.1 Le réacteur

Le réacteur est en acier réfractaire. Il comporte 4 étages superposables de 98 mm de diamètre intérieur et de 150 mm de hauteur chacun. Chaque

étage est équipé d'un distributeur à plaque perforée et d'une goulotte permettant la circulation des particules solides.

Les distributeurs sont constitués de plaques de 0,5 mm d'épaisseur perforées de trous de 1,5 mm de diamètre arrangés suivant une maille équilatérale dont le pas est de 10 mm. L'aire libre pour le passage du gaz est de 10% de l'aire de section droite totale de la colonne.

Les goulottes ont été conçues de façon à éviter le pistonnage et l'engorgement dans le domaine de conditions opératoires choisi. Une étude hydrodynamique préalable, dont nous parlerons plus loin nous a conduit à retenir des goulottes constituées d'un tube droit de 18 mm de diamètre intérieur munies à leur partie inférieure d'une réduction conique ayant un angle au sommet de 20° et dont le diamètre minimal est 9 mm. La longueur de ce système est de 168,0 mm. Un schéma détaillé est donné sur la figure 4a. Les goulottes sont fixées aux distributeurs par des bagues. Afin de pouvoir faire varier la hauteur de déverse nous pouvons raccorder à leur extrémité supérieure des longueurs variables de tubes. Mentionnons encore que pour ne pas entraver la circulation du solide à la sortie des goulottes, nous avons laissé une distance de 15 mm entre la section la plus basse de la goulotte et le distributeur de l'étage inférieur.

Les étages sont assemblés entre eux par des brides maintenues par des colliers d'assemblage du type VE-SECTOR. Ce dispositif est schématisé sur la figure 4b. Ces brides plus minces que les brides traditionnelles permettent de minimiser les pertes thermiques tout en assurant une très bonne étanchéité. De plus, le système d'assemblage facilite les opérations de montage et de démontage du réacteur.

Signalons encore que la température de chaque étage est repérée par deux thermocouples, l'un plongé dans la couche fluidisée et l'autre dans la zone libre située juste au-dessus de la couche. En outre, chaque étage est équipé d'une prise de pression, d'une prise d'échantillon de solide et d'une prise d'échantillon des gaz. Une vanne de commutation à quatre voies permet de sélectionner l'échantillon gazeux pour l'envoyer à l'analyseur. Enfin, l'ensemble du réacteur est calorifugé par de la laine de verre afin de le rendre le plus adiabatique possible.

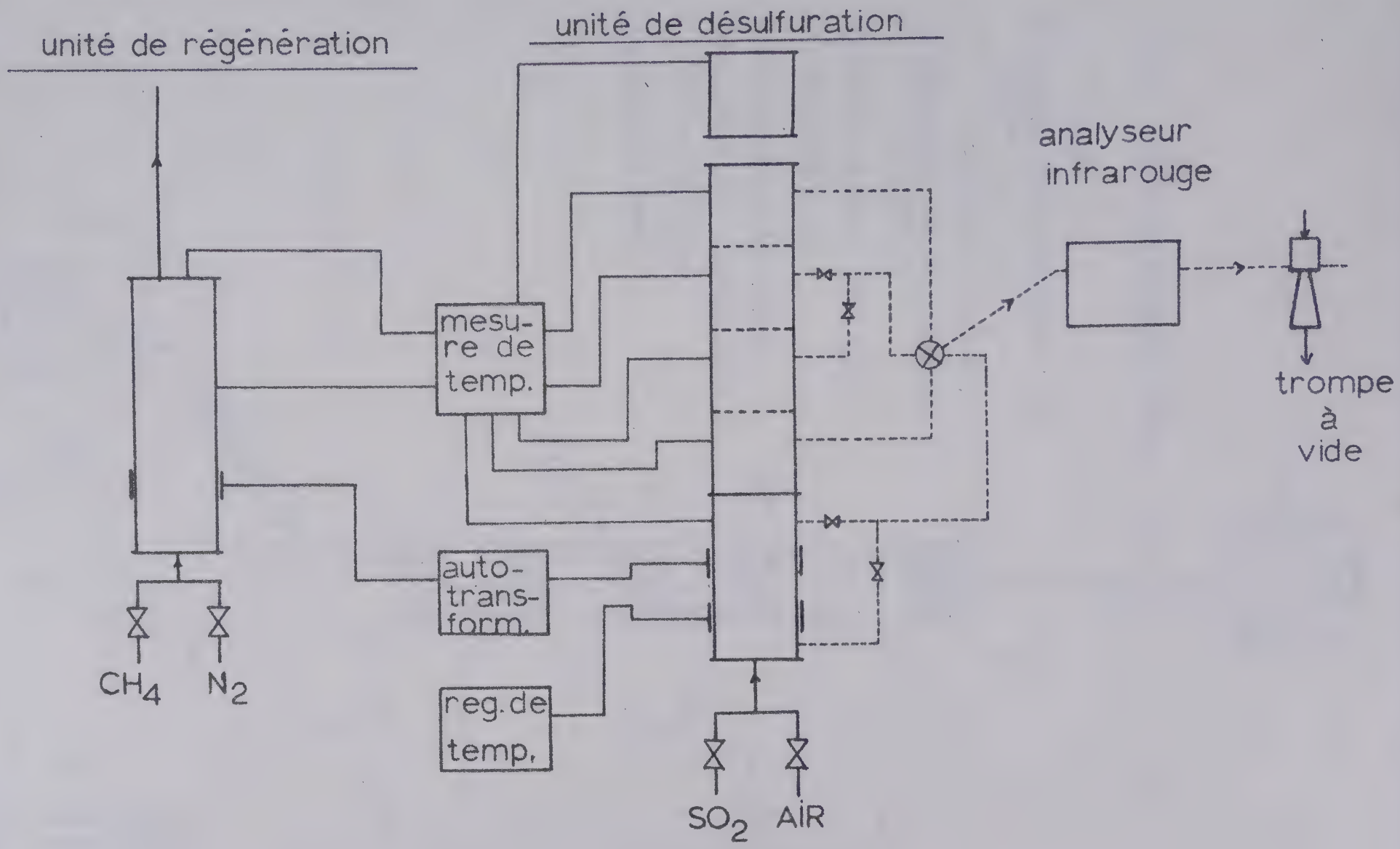


FIG. 2.- Ensemble de l'installation expérimentale.

FIG.3.- Unité de désulfuration.

A: Trémie.

B: Vanne d'alimentation de solide.

C: Préchauffeur de solide.

D: Réacteur a lit fluidisé multiétagé.

E: Préchauffeur des gaz.

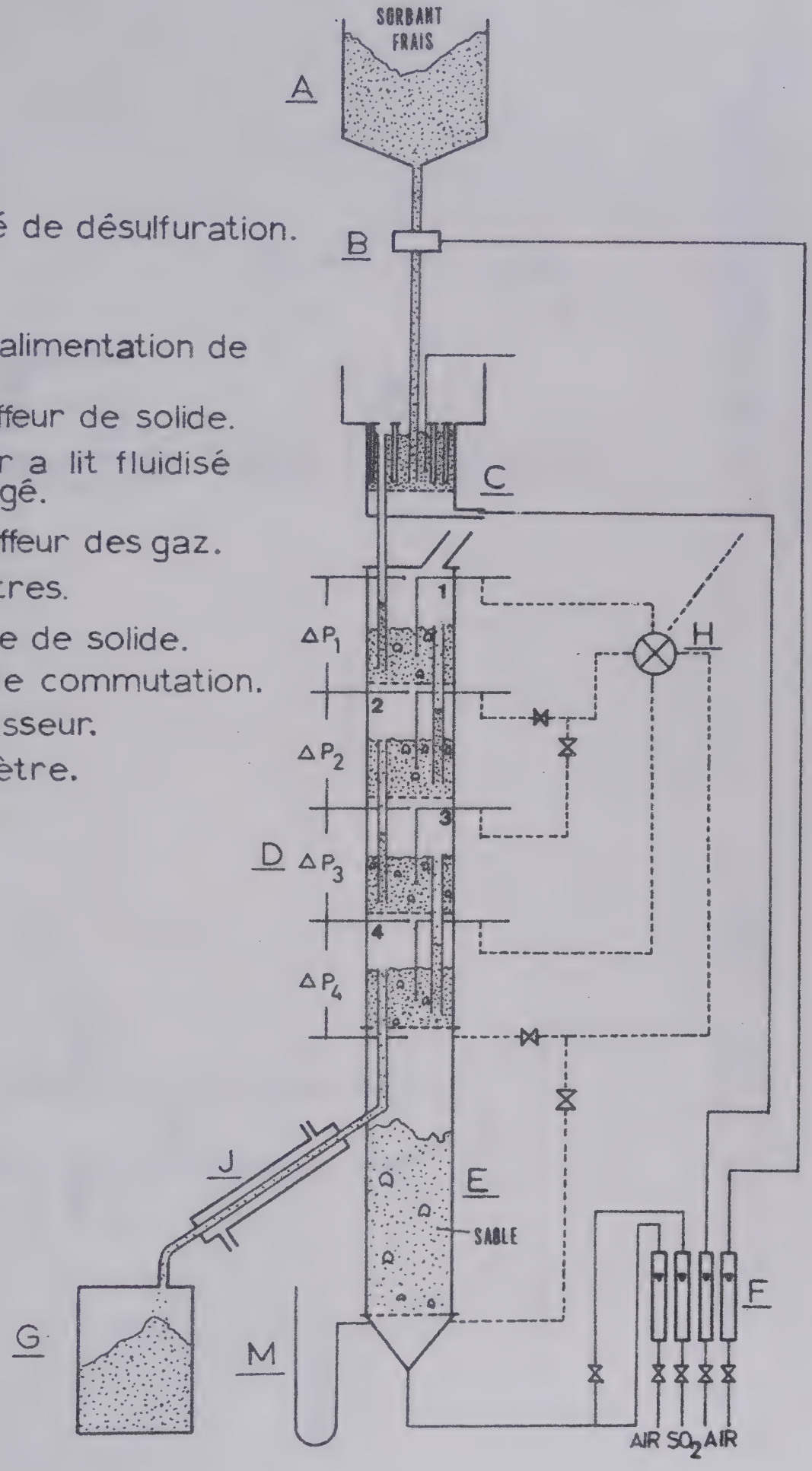
F: Rotamètres.

G: Stockage de solide.

H: Vanne de commutation.

J: Refroidisseur.

M: Manomètre.



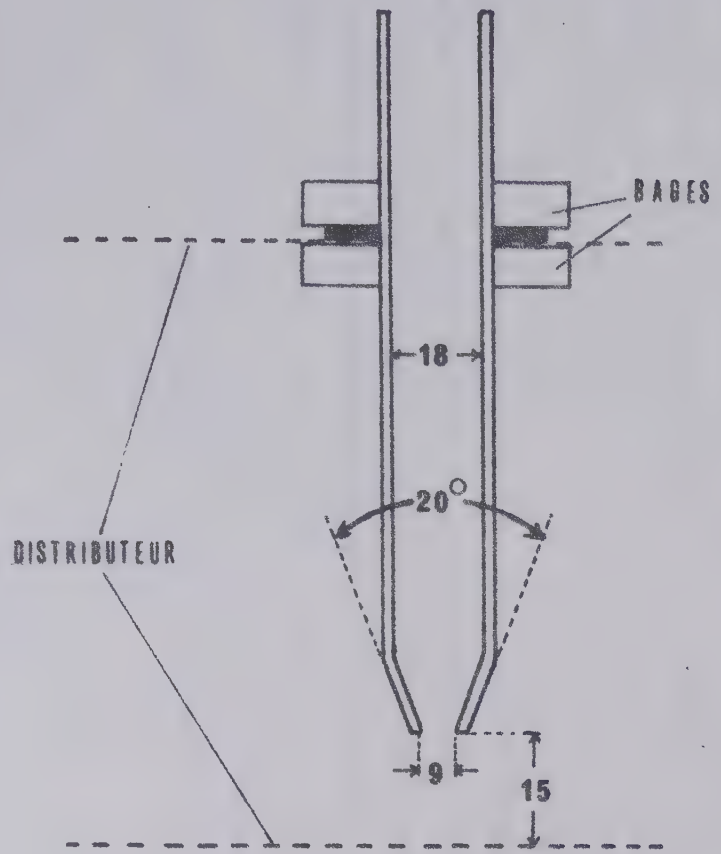


FIG. 4a.- Schéma detaillé de goulotte avec réduction conique.

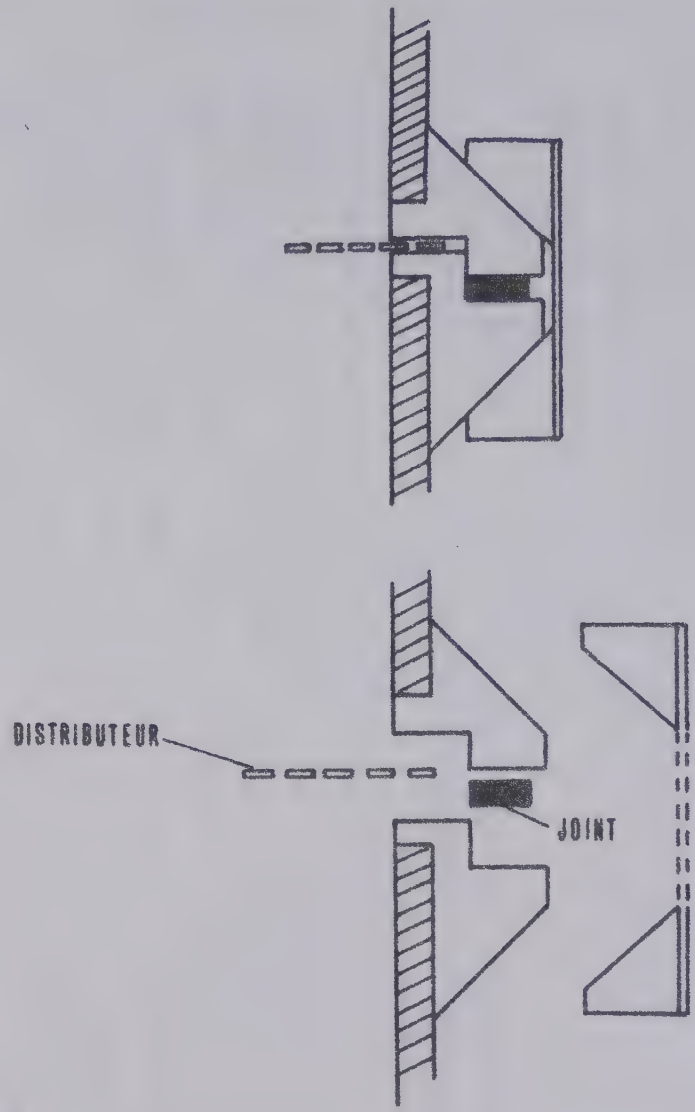


FIG. 4b.- Schéma detaillé de brides avec des colliers d'assemblage.

1.1.2 Le circuit des gaz

L'air qui est envoyé dans le réacteur provient du réseau d'air sec du laboratoire à la pression de 7 bars. Une vanne de réglage permet de minimiser les variations de pression. Le débit est déterminé au moyen d'un rotamètre. Le dioxyde de soufre, stocké sous pression et vaporisé par détente passe à travers un autre rotamètre. Les deux courants sont mélangés avant d'entrer dans le préchauffeur des gaz.

Ce préchauffeur situé juste au-dessous du réacteur est une colonne en acier réfractaire, de 102 mm de diamètre intérieur et 1 m de hauteur, chauffée extérieurement par deux résistances du type Thermocoax Philips de 2,5 kW de puissance maximale chacune. Un régulateur du type "tout ou rien" Schlumberger commande le passage du courant dans l'une des résistances tandis que la puissance de chauffe de l'autre peut être modulée au moyen d'un auto-transformateur Variac. La colonne renferme du sable de 800 microns de granulométrie, fluidisé par le mélange gazeux à chauffer. Elle est calorifugée par de l'amiante et de la laine de verre. Un thermocouple permet de repérer la température de la couche. A la sortie du préchauffeur, les gaz traversent le réacteur, puis, une fois épurés, ils sont envoyés directement à l'atmosphère.

1.1.3 Le circuit de solide

L'alimentation en sorbant frais est assurée à partir d'une trémie située au-dessus du préchauffeur de solide. Une vanne permet de régler le débit de solide. Cette vanne comprend essentiellement un disque de 12 cm de diamètre percé en son centre et placé à quelques millimètres au-dessous du tube cylindrique constituant la base de la trémie. Le diamètre du tube est de 8 mm. L'ensemble est ajusté afin qu'au repos le solide repose sur le disque mais ne s'écoule pas. Une tubulure de 4 mm de diamètre amène de l'air comprimé à l'alésage percé dans le disque. Une injection d'air modifie l'angle de tas du solide qui peut tomber par gravité dans la colonne. Le débit de solide dépend du diamètre du disque, de l'écartement entre le disque et la base de la trémie et du débit d'air injecté.

Le préchauffeur est situé au-dessus du réacteur. C'est une colonne de fluidisation en acier inoxydable de 100 mm de diamètre intérieur et 200 mm

de hauteur, alimentée en continu en particules. Les particules sont fluidisées par l'air sec et propre provenant du réseau. Le chauffage est assuré au moyen de cartouches chauffantes de 500 w/cm^2 de surface du type VULCANIC, plongées à l'intérieur de la couche fluidisée. Le préchauffeur est calorifugé avec de la laine de verre. Un thermocouple permet de mesurer la température. A la sortie du préchauffeur, les particules traversent le réacteur puis pénètrent dans un échangeur coaxial où elles sont refroidies au moyen d'une circulation d'eau avant d'être stockées dans un réservoir étanche.

I.2 L'unité de régénération

Nous avons choisi de régénérer le sorbant par réduction du sulfate formé par le méthane mais nous n'avons pas approfondi le processus. Nous nous sommes tenus seulement à maîtriser les conditions opératoires nous permettant d'obtenir un produit de concentration aussi uniforme que possible. Afin de limiter la consommation en méthane, nous avons effectué les régénérations dans un réacteur à couche fixe. L'installation est schématisée sur la figure 5.

Le réacteur est constitué d'un tube en acier réfractaire de 102 mm de diamètre intérieur et de 1 m de hauteur. Une résistance du type Thermocoax Philips de 2,5 kW enroulée en spirales sur la partie extérieure du tube permet de chauffer le réacteur jusqu'à 425°C. Le méthane provient du réseau haute pression du laboratoire. Notons que pour éviter tout risque d'explosion nous avons prévu de balayer le réacteur avec de l'azote avant et après chaque régénération.

Afin de minimiser les pertes thermiques, l'ensemble est calorifugé avec de l'amiante et de la laine de verre. La température est repérée par un thermocouple placé à la partie supérieure du lit. De même, nous avons mesuré la température de la paroi du réacteur pour éviter des surchauffes du système.

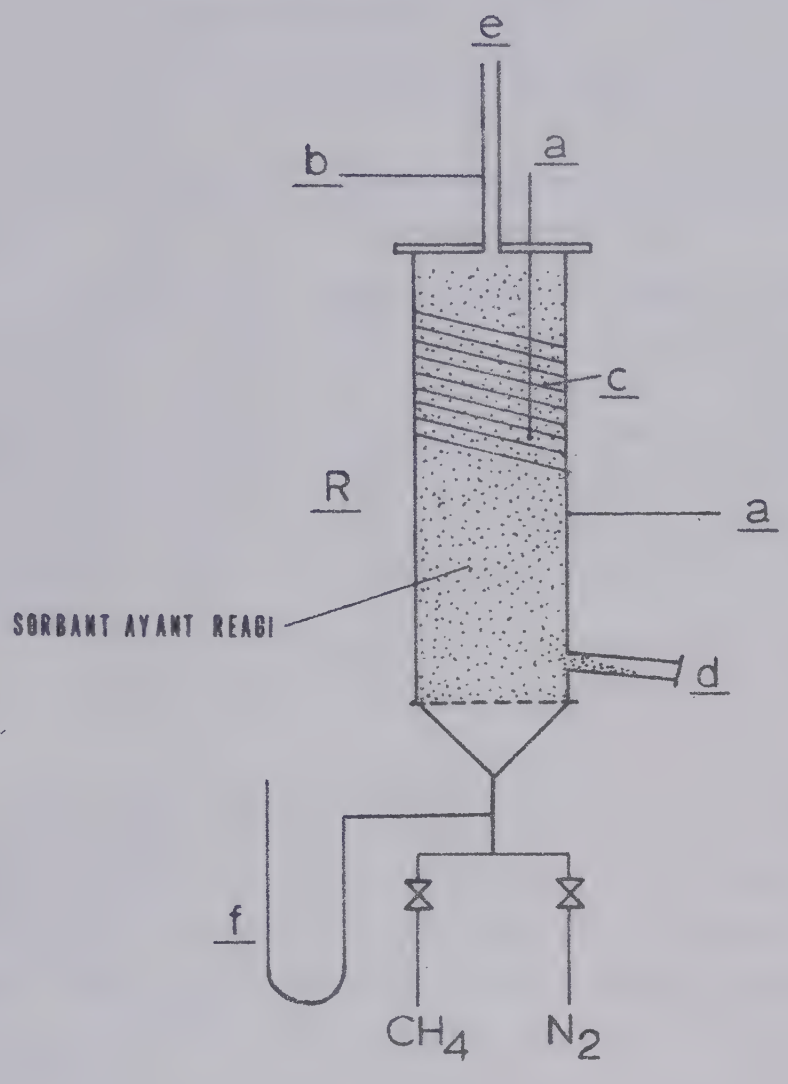


FIG. 5.- Unité de régénération.

R: Réacteur à lit fixe.
a: Prises de température.
b: Prise d'échantillon des gaz.
c: Résistance chauffante.
d: Evacuation de solide.
e: Evacuation des gaz.
f: Manomètre.

II - METHODES ANALYTIQUES ET PREPARATION DU SORBANT -

II.1 Analyse des gaz

Les analyses des gaz ont été tout d'abord effectuées à l'aide d'un chromatographe du type IGC 112, équipé d'une colonne en acier inoxydable de 3,54 mm de diamètre et 3 m de longueur, remplie de Porapak Q, chauffée à 150°C. Le temps de réponse a été de 3 mn environ.

Etant donné le grand nombre d'analyses à effectuer au cours d'une expérience nous avons décidé d'utiliser une méthode permettant de réduire les temps de réponse. C'est pourquoi nous avons choisi l'analyse par infrarouge dont le temps de réponse est d'environ 30 secondes. Avec cette méthode, nous avons pu répéter plusieurs fois par manipulation les analyses du gaz à l'entrée du réacteur et à la sortie de chacun des étages. Cependant, nous avons continué d'employer le chromatographe pour suivre les régénérations.

L'analyseur infrarouge est du type Beckman modèle 865, c'est un appareil qui peut travailler à deux niveaux de sensibilité : 0 - 2000 ppm et 0 - 10000 ppm de SO_2.

Il possède deux cellules, une cellule de référence qui contient le gaz étalon et la cellule de mesure dans laquelle circule le gaz à analyser à un débit compris entre 500 et 1000 cc/mn. Des courbes d'étalonnage ont été livrées avec l'appareil mais nous avons jugé préférable de les vérifier. A cet effet, nous avons construit un système d'échantillonnage indépendant. Ce système est schématisé sur la figure 6. Son fonctionnement est le suivant : des courants d'air et de SO_2 dont les débits peuvent être fixés à l'aide de rotamètres sont mélangés dans un tube de 22 mm de diamètre intérieur et 800 mm de longueur ouvert à l'atmosphère. Une fraction du courant gazeux est soutirée au moyen d'un tube en acier inoxydable de 3,54 mm de diamètre. Elle traverse successivement un filtre dont le rôle est de retenir les poussières qui auraient pu être entraînées, puis l'analyseur. Afin de fixer le débit de ce courant à la valeur conseillée par le fournisseur, une dépression a été créée le long de la canalisation en reliant la sortie de l'analyseur à une trompe d'eau. Le débit est mesuré à l'aide d'un manomètre à eau placé sur un tube capillaire

situé à la sortie de l'analyseur. Un autre manomètre à mercure permet de contrôler la pression assurée par la trompe à eau. Un volume tampon constitué par un récipient de 5000 cm^3 rempli d'eau jusqu'à moitié et placé entre les manomètres et la trompe à eau permet d'amortir les fluctuations en pression dans ce système.

Les données que nous avons ainsi obtenues concordent parfaitement avec les étalonnages fournis par le constructeur.

Après cette vérification nous avons voulu nous assurer que la concentration en SO_2 ne varie pas au passage du gaz dans le lit fluidisé de sable du préchauffeur. Dans ce but nous avons placé une prise d'échantillon à l'entrée du préchauffeur et une autre à l'entrée du réacteur. Nous n'avons constaté aucune différence entre les concentrations mesurées en ces deux points. Ainsi, on peut conclure d'une part que le SO_2 qui arrive à la base du préchauffeur est bien mélangé à l'air et d'autre part qu'il n'y a pas de sorption du SO_2 sur le sable du préchauffeur.

II.2 Préparation du sorbant

L'alumine fournie par la société Rhône-Poulenc-Industries est du type "Sphéraldite SAS 350". Elle est livrée avec une granulométrie comprise entre 500 et 1000 microns. Dans un premier temps nous avons éliminé la poussière contenue dans ce produit puis, après l'avoir séché pendant 12 heures, nous l'avons immergé dans une solution de sulfate de cuivre titrant 0,76 mol/l. Pendant l'imprégnation, nous avons créé un vide de 180 mm Hg au-dessus de la solution afin d'éliminer le gaz des pores. Cette opération dure 1 heure. Ensuite, le solide a été séché à 80°C pendant 24 heures. Le sulfate de cuivre ainsi imprégné a alors été réduit en cuivre métallique par le méthane dans le réacteur à lit fixe, construit pour régénérer le sorbant.

II.3 Propriétés et analyse du sorbant

II.3.1 Granulométrie et masse volumique

Nous avons effectué une analyse granulométrique par tamisage des particules de sorbant. Le résultat de cette analyse est présenté dans le tableau 1.

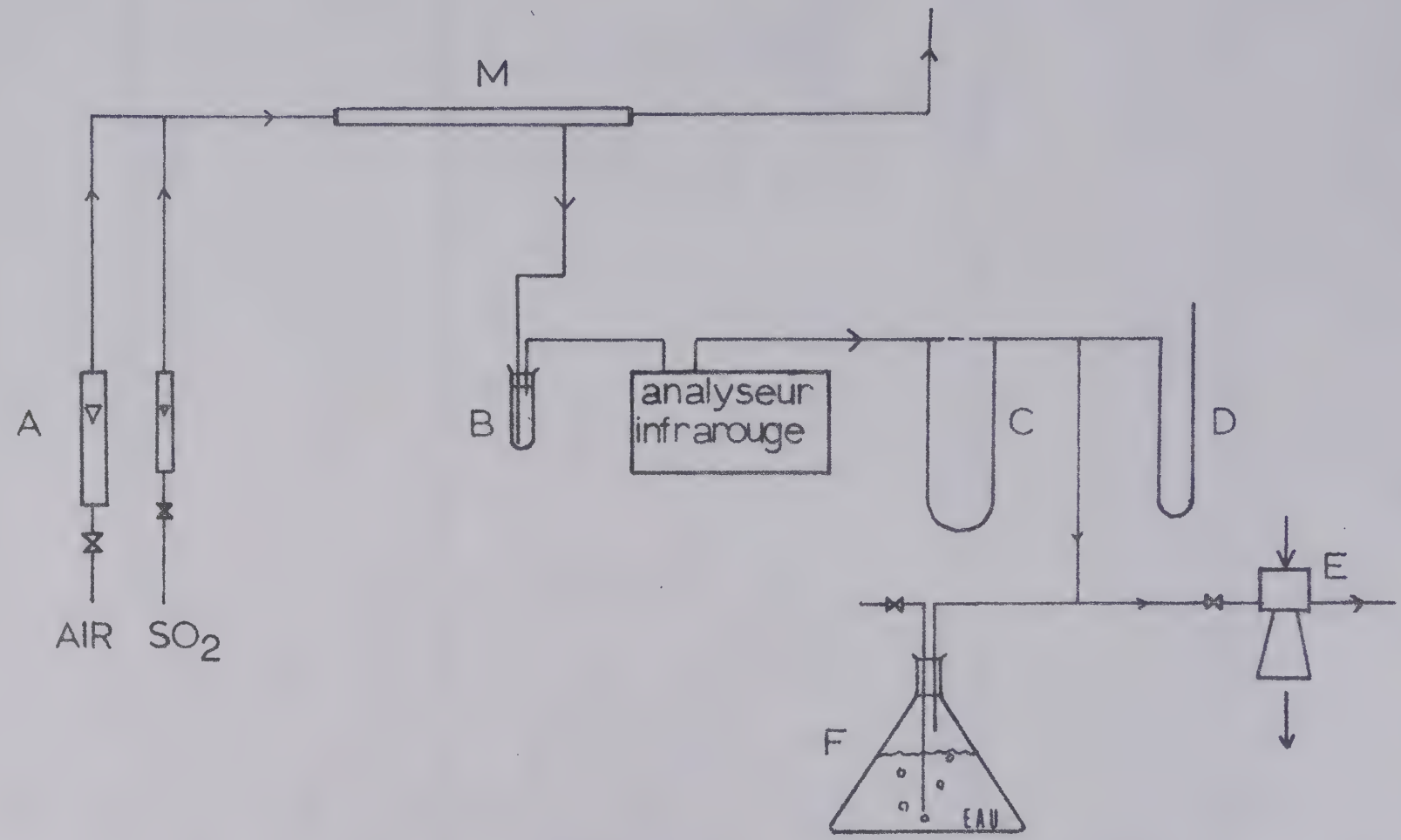


FIG. 6.- Systeme d'échantillonnage du SO_2. A:rotamètres, B:filtre de fines, C:débitmètre, D:manomètre, E:trompe à vide, F:tampon.

Nous avons calculé le diamètre moyen des particules par la relation :

$$\bar{d}_s = \sum_i \left[\frac{X_i}{d_{si}} \right]^{-1} \qquad (14)$$

TABLEAU 1 - Analyse granulométrique du réactif solide -

Ouverture du tamis (µm)	Masse (%)	Masse cumulative (%)	Intervalle (µm)	d_{si} (µm)	X_i	X_i/d_{si} (1/µm)
400	0	0	400 - 500	450	0,020	$4,444 \times 10^{-5}$
500	2,0	2,0	500 - 630	565	0,315	$55,752 \times 10^{-5}$
630	31,5	33,5	630 - 800	715	0,365	$51,048 \times 10^{-5}$
800	36,5	70,0	800 - 1000	900	0,290	$32,222 \times 10^{-5}$
1000	29,0	99,0	1000 - 1250	1125	0,010	$0,888 \times 10^{-5}$
1250	1,0	100,0				

$$\sum_i X_i/d_{si} = 144,356 \times 10^{-5}$$

$$\bar{d}_s = 692,7 \text{ µm}$$

La masse volumique des particules a ensuite été déterminée au moyen d'un pycnomètre et nous avons trouvé la valeur

$$\rho_s = 1,60 \text{ g cm}^{-3}$$

II.3.2 Surface spécifique et distribution du volume des pores

La surface spécifique a été déterminée en utilisant une méthode chromatographique (appareil Quantasorb) au Centre de Recherche de Lacq de la

SNEAP. Cette méthode consiste à mesurer le volume d'azote adsorbé sur un échantillon de solide à une température voisine du point d'ébullition normal de cette substance (- 195,8°C) et une pression inférieure à l'atmosphère. A cet effet, on fait circuler un mélange d'hélium et d'azote, dont on connaît la composition, sur le solide jusqu'à ce que l'on atteigne l'équilibre, c'est-à-dire, jusqu'à l'adsorption sur le solide d'une quantité d'azote correspondant à sa pression partielle dans le mélange à l'équilibre. On arrête ensuite le passage du mélange et on envoie uniquement l'hélium sur l'échantillon en chauffant pour désorber l'azote. Le volume d'azote désorbé est mesuré à l'aide d'un détecteur. Il est ensuite calculé dans les conditions normales de température et de pression. Ce processus est répété plusieurs fois en modifiant la concentration d'azote dans le mélange lors de l'adsorption.

L'exploitation des résultats est basée sur la théorie de B.E.T. Cette théorie prévoit que l'adsorption d'un gaz sur un solide s'effectue suivant des couches multimoléculaires d'épaisseur infinie. Le volume V adsorbé à l'équilibre s'exprime en fonction du rapport P/P° de la pression partielle à la tension de vapeur de la substance suivant l'équation

$$V = \frac{C\, V_m \; P/P^\circ}{(1 - P/P^\circ)\,/\,1 + (C - 1)\; P/P^\circ\,/} \qquad (15)$$

où C est une constante fonction de la température et du système gaz-solide,

V_m le volume de substance qui, formant une monocouche, recouvrirait totalement la surface de l'adsorbant.

Cette équation peut aussi se mettre sous la forme :

$$\frac{P/P^\circ}{V\,(1 - P/P^\circ)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1)\; P/P^\circ}{V_m C} \qquad (16)$$

En portant graphiquement les variations du premier membre de cette équation en fonction du rapport P/P°, on obtient un segment de droite dont l'ordonnée à l'origine $1/V_m C$ et la pente $(C - 1)/V_m C$ permettent de déterminer la constante C et le volume V_m.

A partir de ce volume, et connaissant la surface occupée par une molécule adsorbée sur le solide, on peut déduire l'aire de surface spécifique des particules par unité de masse :

$$S_g = \left[\frac{V_m N_o}{V}\right] \alpha \qquad (17)$$

avec

$$\alpha = 1{,}9 \left[\frac{M}{N_o \rho}\right]^{2/3} \qquad (18)$$

où

V est le volume molaire du gaz dans les conditions normales
N_o le nombre d'Avogadro
M la masse molaire de la substance adsorbée
ρ la masse volumique de la substance à l'état adsorbé souvent considéré comme l'état liquide.

Le terme entre parenthèses représente donc le nombre de molécules adsorbées sur le solide et α est la surface occupée par une molécule.

A titre d'exemple, nous présentons sur la figure 7 les variations de $\frac{P/P^\circ}{V\,(1 - P/P^\circ)}$ en fonction de P/P° pour un échantillon de 0,04711 g de sorbant frais et un autre échantillon de 0,05432 g de sorbant ayant déjà réagi. Les résultats sont les suivants :

sorbant frais : $S_g = 184\ m^2\ g^{-1}$
sorbant après réaction : $S_g = 161\ m^2\ g^{-1}$

Pour déterminer le volume des pores de moins de 50 Å de rayon, on peut utiliser la même technique expérimentale que celle que nous venons de décrire. On considère alors que la quantité d'azote adsorbée dans les macropores est négligeable devant celle adsorbée dans les micropores. La connaissance du volume d'azote qui a désorbé permet donc de calculer le volume des micropores.

Pour les pores de plus grand diamètre, nous avons utilisé un porosimètre à mercure du type 1520 CARLO ERBA. Le principe réside dans le fait que le volume de mercure qui s'enfonce dans les pores d'un solide est d'autant plus important que la pression appliquée est élevée. On mesure ce volume en suivant la variation de hauteur de mercure dans un tube capillaire calibré relié à la cellule contenant l'échantillon de solide, en fonction de la pression. Des tables de calibration permettent ensuite de déduire la répartition du volume des pores.

Pour un échantillon d'adsorbant frais, nous avons finalement obtenu le résultat suivant :

Diamètre des pores	Volume spécifique des pores ($cm^3\ g^{-1}$)
Inférieur à 50 Å (micropores)	0,3290
Compris entre 50 et 125 Å	0,2463
Compris entre 125 et 312 Å	0,0520
Supérieur à 312 Å (macropores)	0,0156

Soit un volume poreux total de 0,6429 cm^3 par gramme de sorbant.

II.3.3 Analyse chimique du solide

La connaissance de la composition chimique du solide est très importante pour notre étude. En effet, le sorbant subit des cycles de réactions et de régénérations qui peuvent conduire au cours du temps à une modification de la concentration en cuivre dans les particules ou encore à une accumulation de soufre sous forme de sulfates ou de sulfites.

Cette évolution éventuelle peut donc diminuer l'efficacité de l'opération. C'est pourquoi nous avons décidé de doser le cuivre, le sulfate et le soufre total sur le sorbant fraîchement préparé puis sur des échantillons de solide prélevés sur chaque étage à la fin de chaque expérience ainsi que sur le sorbant régénéré introduit dans le réacteur.

Les analyses ont été effectuées au Centre de Recherche de Lacq avec des méthodes mises au point par la SNEAP.

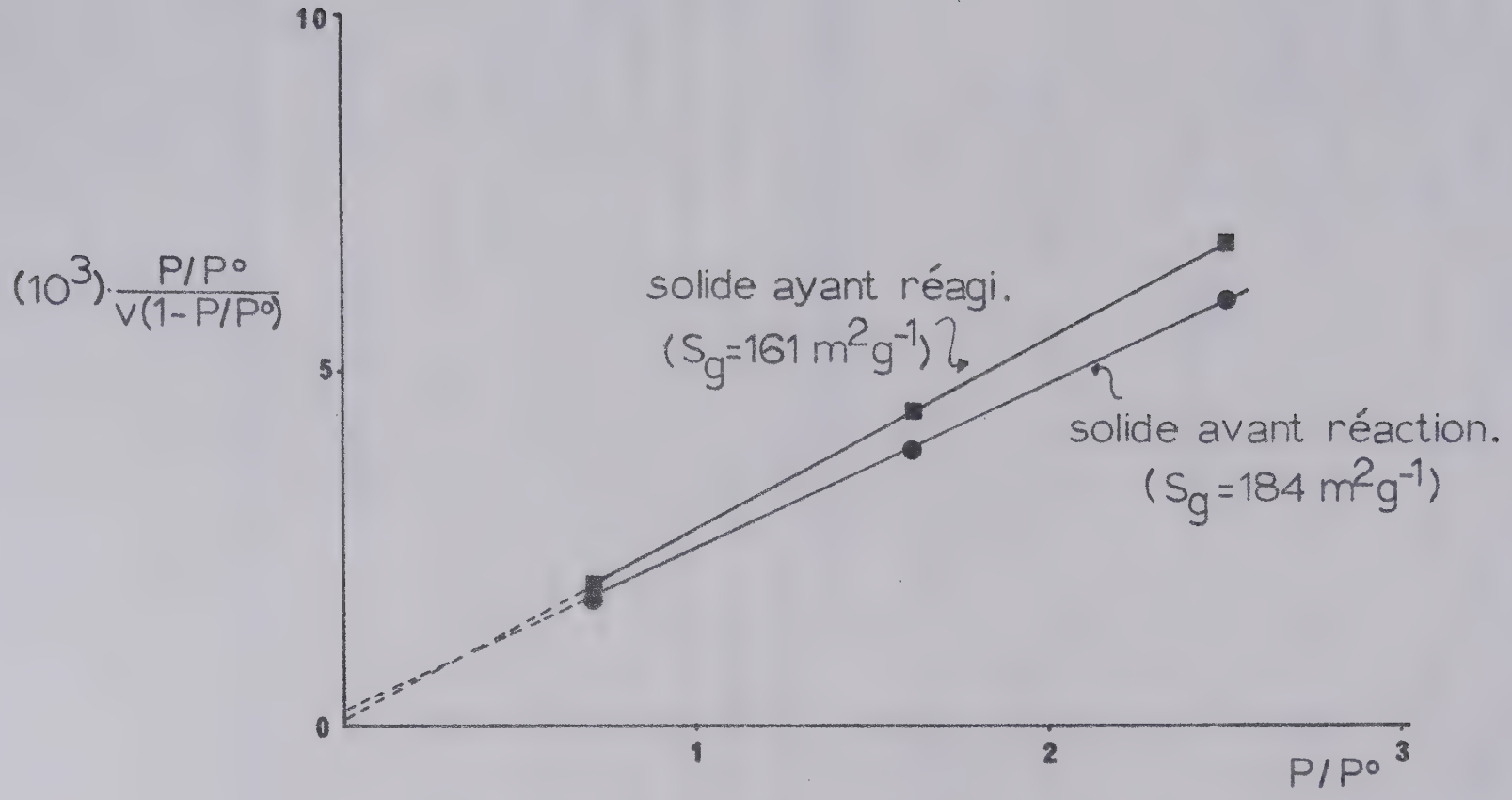


FIG. 7.- Détermination de l'aire de surface spécifique par la méthode B.E.T.

Ces analyses sont basées sur les principes suivants :

/DETERMINATION DE LA TENEUR EN SOUFRE TOTAL/

Par attaque du solide à l'acide nitrique et au brôme, la totalité du soufre est oxydée en sulfates ; après filtration, les ions sulfates qui se trouvent en solution sont précipités par addition de chlorure de baryum. Le précipité de sulfate de baryum ainsi obtenu est ensuite filtré et dosé par gravimétrie.

Le pourcentage en soufre total s'obtient alors à partir de l'équation suivante :

$$\% \text{ soufre} = \frac{P_M \times 100 \times 0,1374}{P_M} \qquad (19)$$

où

p_M est la masse du précipité de sulfate de baryum en mg,

P_M la masse de la prise d'essai en mg,

et où le coefficient 0,1374 représente le rapport de la masse atomique du soufre à la masse molaire du sulfate de baryum.

/DETERMINATION DE LA CONCENTRATION EN SULFATE/

L'échantillon de solide est d'abord désagrégé puis dissous en totalité par attaque à l'acide chlorydrique. Les ions sulfates solubles passent ainsi quantitativement en solution. Ils sont ensuite précipités à l'état de $BaSO_4$ par addition de chlorure de baryum. Le précipité de sulfate de baryum est séparé par filtration, lavé, calciné au four et enfin pesé avec précision, ce qui permet ensuite, par le calcul, de remonter à la teneur en sulfate soluble retenu sur l'alumine.

Le pourcentage en SO_4^{--} s'obtient à partir de l'équation suivante :

$$\% \ SO_4^{--} = \frac{P_m \times 100 \times 0,4115}{P_m} \qquad (20)$$

où p_m et P_m gardent la même signification que dans l'équation précédente et où le

coefficient 0,4115 représente le rapport de la masse molaire de SO_4^{--} à la masse molaire du sulfate de baryum.

Remarquons que ces deux méthodes sont pratiquement identiques, la seule différence réside dans l'attaque et la mise en solution de l'échantillon.

/DOSAGE DU CUIVRE/

La méthode de dosage la plus précise et la plus facile à mettre en oeuvre consiste à séparer le cuivre par électrolyse après la mise en solution de l'échantillon et à peser la masse de métal déposée sur la cathode. Le principal inconvénient de cette technique est sa lenteur.

III - EXPERIENCES PRELIMINAIRES DE MISE EN FLUIDISATION ET DE CIRCULATION DES PARTICULES DE SORBANT -

III.1 Vitesse minimale de fluidisation

La vitesse minimale de fluidisation a été déterminée dans une colonne en altuglas munie de trois étages ayant les mêmes dimensions que les étages du réacteur. Nous avons introduit une charge de 500 g de particules solides sur chaque étage. Les goulottes ayant été préalablement obturées et la partie supérieure de la colonne restant ouverte. L'expérience a été effectuée à une température de 20°C et une pression d'une atmosphère. Nous avons mesuré les pertes de charge subies par le gaz à travers chaque étage en fonction de sa vitesse superficielle. Les données expérimentales ont été reportées sur la figure 8. Pour les trois étages nous obtenons sensiblement les mêmes vitesses de mise en fluidisation $u_{mf} = 30 \text{ cm s}^{-1}$.

III.2 Mise au point et conception des goulottes

L'un des problèmes les plus importants pour la mise en fonctionnement du réacteur a résidé dans le choix d'un système de goulottes permettant d'assurer une circulation normale des particules solides entre les étages. Nous avons consacré une partie de notre étude à la mise au point de ce système.

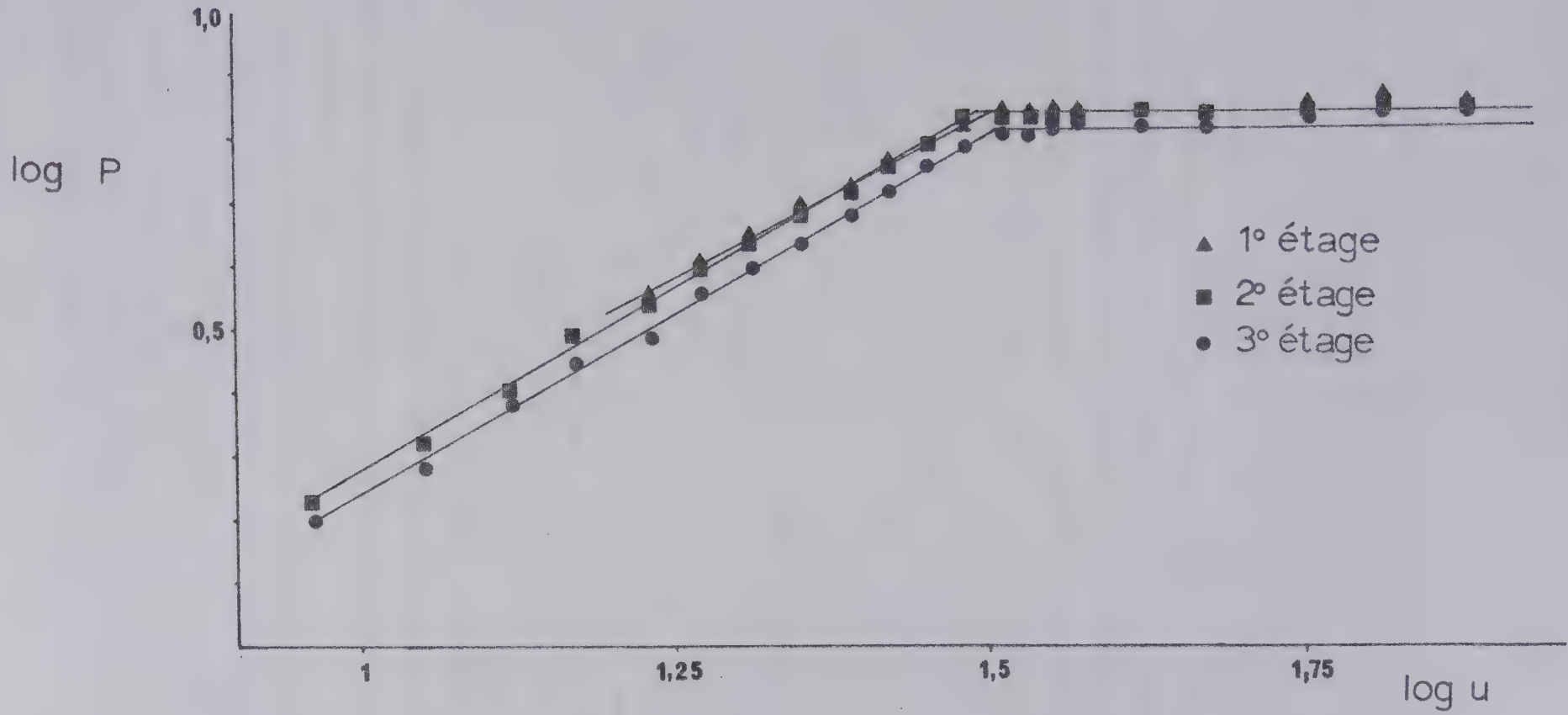


FIG. 8.- Détermination de la vitesse minimale de fluidisation du sorbant.
u en cm/s; P en cm H_2O.

Les goulottes doivent en effet être conçues de manière à éviter l'accumulation de solide sur les étages. Deux phénomènes peuvent empêcher la circulation normale des particules dans les goulottes : l'engorgement dû à une irrigation insuffisante qui bloque totalement la circulation du solide et le pistonnage qui repousse les particules vers le plateau supérieur.

Le travail expérimental a été réalisé dans la colonne en altuglas munie des trois étages. Nous avons d'abord utilisé des goulottes constituées de tubes droits de diamètre compris entre 14 et 35 mm. Nous avons fait varier le débit de gaz, le débit de solide et la hauteur de déverse et nous avons relevé la perte de charge subie par le gaz à travers chaque étage, les hauteurs des différentes couches expansées et au repos ainsi que la hauteur de solide retenu dans les goulottes. La plupart des expériences ont été caractérisées par une mauvaise circulation du solide à travers la colonne. Le plus souvent ce mauvais fonctionnement a été lié à la formation de pistons de gaz dans les goulottes. Ce phénomène peut s'expliquer de la manière suivante : le débit de gaz qui fluidise le solide dans les goulottes est trop important. Il provoque la formation de bulles dont la taille atteint rapidement le diamètre du tube. Les pistons ainsi formés ont tendance à faire remonter le solide sur l'étage supérieur. Mais nous avons aussi noté parfois, l'engorgement des goulottes. Ce phénomène est lié à des instabilités de fonctionnement qui peuvent entraîner une accumulation de solide dans les goulottes. La perte de charge subie par le gaz qui circule dans le tube tend alors à devenir plus importante que celle subie par le gaz traversant la couche. Il en résulte une diminution du débit de gaz dans la goulotte dont l'irrigation devient insuffisante. Le solide qui descend n'est plus fluidisé et sa circulation est faible. Ce phénomène peut n'être que temporaire mais il peut aussi persister nécessitant l'arrêt de la manipulation.

Nous avons alors été amené à chercher un autre système de goulottes. Comme le pistonnage dans les tubes droits a été le plus fréquent, nous avons essayé de limiter le débit de gaz qui les traverse. A cet effet, nous avons choisi de réduire l'aire de section droite d'entrée du gaz en ajoutant à l'extrémité inférieure des tubes cylindriques une réduction conique, dont l'angle au sommet est à peu près égal à 20 degrés. Nous avons utilisé des goulottes

de 14 mm de diamètre intérieur dans leur partie cylindrique et 9 mm de diamètre dans leur section la plus étroite.

Nous avons réalisé plusieurs séries de manipulations. Nous avons étudié l'influence sur la circulation du solide et la rétention sur les étages, des variations du débit de gaz, du débit de solide et de la hauteur de déverse. Nous avons pu constater que dans le domaine d'opération choisi (Q_S = 2 à 5 Kg/h, Q_G = 9 à 18 m^3/h et L = 4 à 12 cm), il n'y a pas eu de pistonnage dans les goulottes et l'engorgement a été rare ou en tout cas seulement temporaire.

Compte tenu de ce résultat nous avons décidé d'équiper le réacteur de ce type de goulottes.

Au cours de cette étude dont les résultats qui ont été publiés par ailleurs[32] sont rappelés dans l'annexe 1, nous avons aussi montré que l'on peut déduire la masse de solide retenue à chaque instant sur un étage de la mesure de la perte de charge subie par le gaz à travers cet étage.

L'écart entre les valeurs calculées de cette masse de solide et celles que l'on peut obtenir par pesée à la fin d'une expérience, après démontage de la colonne, n'a jamais excédé 10%.

IV - DESCRIPTION DU PROCESSUS EXPERIMENTAL -

IV.1 Sorption du dioxyde de soufre

Avant de faire passer le dioxyde de soufre dans le réacteur, il est nécessaire que la température des étages soit la même. Afin d'uniformiser la température dans l'ensemble du réacteur on doit chauffer préalablement le solide et le gaz. Nous avons toujours suivi le même processus pour arriver à la mise en régime du réacteur à partir de la température ambiante : la circulation du solide étant arrêtée, on fait d'abord passer de l'air dans le système de manière à fluidiser le sable du préchauffeur et le sorbant sur les différents étages du réacteur. On fixe une vitesse du gaz dans le réacteur égale à 1,5 fois la vitesse minimale de fluidisation. On augmente progressivement la

température du préchauffeur par intervalles de 50°C jusqu'à 300°C. Pendant cette première phase de l'opération nous avons noté des différences de température souvent importantes entre les étages à cause des pertes thermiques et de l'inertie du système. Ces variations de température conduisent à une modification de la vitesse de circulation du gaz le long du réacteur ainsi que des conditions de fluidisation du solide. La vitesse de fluidisation diminuant assez sensiblement lorsque la température augmente, le solide contenu dans l'étage 4 est fluidisé dans des conditions plus vigoureuses que celui de l'étage 1. Le degré de vide dans la couche 4 est donc plus élevé que celui de la couche 1. Il en résulte que les quantités de solide retenues diminuent alors de l'étage 1 à l'étage 4. Afin d'éviter de vider l'étage le plus chaud, ce qui entraînerait sa mise hors service, nous avons dû diminuer le débit d'air au cours de la montée en température de telle sorte que sa valeur reste toujours comprise entre 1,5 et 1,7 fois le débit minimal de fluidisation sur l'étage le plus froid.

Lorsque la température du gaz à l'entrée du réacteur a atteint 300°C et que celle des étages ne varie plus, on commence à faire circuler le sorbant qui a été préalablement préchauffé. On augmente le débit graduellement jusqu'à obtenir la valeur désirée. En même temps on règle le débit d'air pour établir les conditions d'opération choisies pour la manipulation. Notons que pour que le réacteur travaille avec une température uniforme sur l'ensemble des étages, la température des particules au préchauffeur doit être fixée d'après le débit de solide. Cette température est plus élevée lorsque le débit de sorbant est plus faible. Globalement, la mise en régime thermique du système prend environ huit heures.

Signalons cependant qu'au cours de mêmes séries d'expériences lorsque nous n'avons pas eu besoin de démonter le réacteur, nous avons maintenu l'ensemble du système en chauffe durant les périodes de repos. La circulation du solide étant arrêtée, les particules contenues dans les différents étages du réacteur sont fluidisées par de l'air chauffé à environ 350°C. La durée de la mise en régime thermique au moment d'une nouvelle expérience est alors considérablement diminuée. Dans ces conditions, elle ne dépasse pas deux heures.

Lorsque ce régime est atteint et que les températures des différents étages sont à peu près égales -dans tous les cas nous n'avons observé que des écarts de 5°C en moyenne- on introduit le dioxyde de soufre en fixant la concentration à la valeur retenue pour l'expérience. On remarque; quelques minutes après l'introduction du dioxyde de soufre que la température des différents étages augmente d'environ 5°C. Ce phénomène est dû à la légère exothermicité de la réaction.

Au cours de la manipulation, on prélève des échantillons gazeux à l'entrée du réacteur et à la sortie des différents étages avec une périodicité d'environ 6 minutes. La mise en régime du réacteur n'excède pas 15 minutes à partir de l'introduction du dioxyde. L'expérience proprement dite dure alors une heure.

A la fin de la manipulation, on arrête l'alimentation en SO_2 ainsi que l'alimentation du sorbant. On diminue le débit d'air de manière à limiter l'expansion des couches et on prélève des échantillons de solide sur chaque étage et au préchauffeur de sorbant. Ces échantillons sont envoyés au Centre de Recherche de Lacq pour être analysés.

IV.2 Régénération du sorbant

Le réacteur à couche fixe est rempli avec le solide qui doit être régénéré. Il est chauffé jusqu'à 420°C au moyen des résistances électriques dont la puissance peut être réglée à l'aide d'un auto-transformateur. Durant cette chauffe, on assure une circulation d'air. L'ensemble du réacteur arrive en régime permanent au bout d'une journée. Avant d'envoyer le méthane sur le solide on purge le réacteur par de l'azote pendant 45 mn afin d'éliminer l'air et de minimiser ainsi les risques d'explosion. On fait passer le méthane à un débit de 60 l/mn environ pendant 9 heures. Des analyses du gaz quittant le réacteur sont effectuées au moyen d'un chromatographe. Elles permettent de déterminer la durée de la régénération, ainsi que le débit de méthane nécessaire. A la fin de l'opération, on purge à nouveau à l'azote pendant 1 heure.

Le solide ainsi régénéré est fluidisé par injection d'air au bas du réacteur, ce qui facilite son soutirage et permet d'oxyder le cuivre métallique obtenu après la régénération en oxyde de cuivre.

- C H A P I T R E III -

-- EXPERIENCES - RESULTATS --

CHAPITRE III

EXPERIENCES - RESULTATS

I - STRATEGIE DES EXPERIENCES -

I.1 Détermination de l'influence du débit de solide, du débit de gaz, et de la hauteur des déverses sur le rendement en désulfuration

I.1.1 Planification factorielle 2^n

I.1.2 Choix des niveaux des facteurs

I.1.3 Répétition des expériences. Erreur expérimentale

I.1.4 Calcul des coefficients du polynôme

I.2 Influence de la température et de la concentration en dioxyde de soufre sur le rendement en désulfuration

II - RESULTATS EXPERIMENTAUX - DISCUSSION -

II.1 Résultats des expériences de la planification 2^3

II.1.1 Présentation des résultats

II.1.2 Calcul des rendements en désulfuration

II.1.3 Analyse statistique du rendement global

II.1.3.1 Corrélation des résultats

II.1.3.2 Estimation de la variance de l'erreur

II.1.3.3 Tests de signification des coefficients du modèle

II.1.3.4 Validité du modèle réduit

II.1.3.5 Variations du rendement global

II.1.4 Bilans en soufre dans le réacteur

II.2 Influence de la température et de la concentration en SO_2 dans le gaz à traiter

II.2.1 Présentation des résultats

II.2.2 Influence de la température sur le rendement

II.2.3 Influence de la concentration en SO_2 dans le gaz à traiter

II.3 Influence du nombre d'étages sur le rendement

- CONCLUSION -

Ce chapître a été divisé en trois parties. Dans la première partie, nous présentons la stratégie des expériences que nous avons établie pour étudier l'influence du débit de solide, du débit de gaz, de la hauteur des déverses, de la température et de la concentration en SO_2 dans le mélange gazeux à traiter sur les rendements en désulfuration. Dans la deuxième partie, nous rendrons compte des résultats expérimentaux que nous avons obtenus, nous discuterons leur précision et nous les analyserons d'un point de vue tant statistique que physicochimique.

I - STRATEGIE DES EXPERIENCES -

La performance d'un réacteur de désulfuration peut être évaluée au moyen du rendement global défini comme le rapport de la quantité totale de soufre fixé par le sorbant à la quantité de soufre présente sous forme de dioxyde dans le gaz à traiter :

$$Y_G = \frac{C_e - C_s}{C_e} \qquad (21)$$

où C_e est la concentration volumique du dioxyde de soufre à l'entrée du réacteur et C_s sa concentration à la sortie du réacteur.

On peut aussi définir des rendements partiels sur chaque étage à partir d'une relation analogue à la relation (21). Ainsi, pour l'étage i, on écrira :

$$Y_i = \frac{C_{i+1} - C_i}{C_{i+1}} \qquad (22)$$

De nombreux facteurs sont susceptibles d'influencer ces rendements. Nous avons décidé d'analyser plus spécialement l'influence de cinq d'entre eux : les débits de sorbant et de gaz à travers la colonne, la hauteur des déverses, la température du réacteur et la concentration C_e du gaz à traiter. Nous avons travaillé avec les quatre étages du réacteur décrit dans le chapître 2 et nous avons fixé la pression du gaz à l'entrée du réacteur à la valeur strictement nécessaire pour compenser les pertes de charge à travers l'appareil.

Notons dès maintenant que contrairement aux autres facteurs dont nous étudions l'influence, la hauteur des déverses est la seule variable caractéristique du réacteur. En réalité, dans des conditions fixées de température et de débit gazeux, la hauteur des déverses est proportionnelle à la quantité de solide retenue sur chaque étage. Ainsi son influence couplée à celle du débit gazeux peut apparaître implicitement comme l'influence du temps de contact du gaz et du sorbant.

Afin de limiter le nombre des manipulations, nous avons décidé d'étudier tout d'abord l'influence du débit massique de solide, du débit volumique du gaz à la température du réacteur ainsi que celle de la hauteur des déverses en effectuant les expériences suivant une planification factorielle 2^3. Ces expériences ont été réalisées à la même température (T ≃ 300°C) et pour la même concentration en dioxyde de soufre dans le gaz à traiter C_e ≃ 2000 ppm. En fixant ensuite les débits et la hauteur des déverses aux valeurs correspondant au point central de la planification factorielle, nous avons fait varier successivement, suivant une méthode déterministe, la température du réacteur et la concentration C_e.

I.1 Détermination de l'influence du débit de solide, du débit de gaz et de la hauteur des déverses sur les rendements en désulfuration

Ainsi que nous venons de l'écrire, nous avons décidé d'utiliser une méthode statistique de planification factorielle des expériences pour déterminer simultanément l'influence des débits de gaz et de solide et de la hauteur des déverses sur le rendement en désulfuration.

I.1.1 Planification factorielle 2^n

La planification factorielle 2^n est un puissant outil d'investigation qui permet, moyennant un nombre limité d'expériences préalablement définies, d'observer non seulement l'influence propre de chaque facteur mais aussi les interactions de plusieurs facteurs sur une grandeur caractéristique d'un phénomène, dans un domaine bien déterminé de conditions expérimentales. Rappelons que l'exposant n représente le nombre de facteurs indépendants de l'étude et que le chiffre 2 indique que l'on retient deux niveaux de valeur pour chaque facteur.

Dans notre étude particulière, la planification factorielle 2^3 fixe un nombre minimum de huit expériences qui correspondent aux huit combinaisons que nous pouvons obtenir à partir des deux niveaux de chaque variable.

Représentons les niveaux inférieur et supérieur de chaque variable de la manière suivante :

niveau inférieur : débit de solide Q_{S1}, débit de gaz Q_{G1}, hauteur de déverse L_1

niveau supérieur : débit de solide Q_{S2}, débit de gaz Q_{G2}, hauteur de déverse L_2

Ces valeurs peuvent être associées ainsi :

(Q_{S1}, Q_{G1}, L_1) ; (Q_{S2}, Q_{G1}, L_1) ; (Q_{S1}, Q_{G2}, L_1) ; (Q_{S2}, Q_{G2}, L_1)

(Q_{S1}, Q_{G1}, L_2) ; (Q_{S2}, Q_{G1}, L_2) ; (Q_{S1}, Q_{G2}, L_2) ; (Q_{S2}, Q_{G2}, L_2)

Ces huit combinaisons peuvent être considérées comme les coordonnées de huit points dans un repère orthogonal dont chacun des trois axes représentant les variations indépendantes des trois facteurs, auraient pour vecteur directeur l'unité de chacune de ces grandeurs.

On peut définir un autre système de coordonnées en prenant pour origine le point ayant pour coordonnées les valeurs moyennes des deux niveaux de chaque facteur :

$$\overline{Q_S} = \frac{Q_{S1} + Q_{S2}}{2} \qquad (23\ a)$$

$$\overline{Q_G} = \frac{Q_{G1} + Q_{G2}}{2} \qquad (23\ b)$$

$$\overline{L} = \frac{L_1 + L_2}{2} \qquad (23\ c)$$

et en substituant à ces facteurs des variables réduites X_1, X_2 et X_3 respectivement définies par :

$$X_1 = \frac{Q_S - \overline{Q_S}}{\Delta Q_S} \qquad (24\ a)$$

$$X_2 = \frac{Q_G - \overline{Q_G}}{\Delta Q_G} \qquad (24\ b)$$

$$X_3 = \frac{L - \overline{L}}{\Delta L} \qquad (24\ c)$$

où

$$\Delta Q_S = \frac{Q_{S2} - Q_{S1}}{2} \qquad (25\ a)$$

$$\Delta Q_G = \frac{Q_{G2} - Q_{G1}}{2} \qquad (25\ b)$$

$$\Delta L = \frac{L_2 - L_1}{2} \qquad (25\ c)$$

Dans ce nouveau système qui est alors orthonormé, le domaine expérimental est transformé en un cube centré à l'origine (0, 0, 0) et dont les sommets ont respectivement pour coordonnées :

(-1, -1, -1) ; (1, -1, -1) ; (-1, 1, -1) ; (1, 1, -1)

(-1, -1, 1) ; (1, -1, 1) ; (-1, 1, 1) ; (1, 1, 1)

Le rendement global en désulfuration Y_G, exprimé comme une fonction des trois facteurs Q_S, Q_G et L peut être développé, dans un nouveau système de coordonnées, suivant une fonction polynomiale de X_1, X_2 et X_3 du type :

$$Y_G = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_3 + a_{12}X_1X_2 + a_{13}X_1X_3 + a_{23}X_2X_3 + a_{123}X_1X_2X_3 \qquad (26)$$

I.1.2 Choix des niveaux des facteurs

Le choix des niveaux des trois facteurs Q_S, Q_G et L est soumis à un certain nombre de contraintes résultant de la conception du réacteur et de son bon fonctionnement. C'est ainsi que la valeur supérieure du débit de solide sera limitée par l'apparition des phénomènes de pistonnage ou d'engorgement dans

les goulottes dont nous rendons compte dans l'annexe 1 ; le débit de gaz ne pourra varier qu'entre les valeurs correspondant pour la limite inférieure au débit minimum de fluidisation évalué à la température du réacteur et pour la limite supérieure au débit à partir duquel le solide remonte par les goulottes ; la valeur de la hauteur des déverses devra être fixée entre celle correspondant à l'épaisseur des bagues de fixation des goulottes sur le distributeur (figure 4a) et la hauteur limite pour laquelle le solide fluidisé vient toucher le distributeur supérieur.

En tenant compte de ces contraintes nous avons fixé les niveaux des trois facteurs de la manière suivante :

débit de solide : $Q_{S1} = 2 \text{ kg h}^{-1}$; $Q_{S2} = 5 \text{ kg h}^{-1}$

débit de gaz : $Q_{G1} = 10 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$; $Q_{G2} = 18 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$

hauteur de déverse : $L_1 = 3 \text{ cm}$; $L_2 = 6 \text{ cm}$

I.1.3 Répétition d'expériences - Erreur expérimentale

Les résultats expérimentaux sont toujours soumis à des erreurs qui résultent de sources diverses : variations des conditions ambiantes et des conditions opératoires, manque de fidélité des appareils de mesure et de contrôle, subjectivité de l'expérimentateur lui-même, etc...

Ainsi on peut admettre que la réponse Y_{GI} du système à un ensemble de conditions expérimentales est affectée par une erreur aléatoire ε_I dont la variance est inconnue. La valeur vraie de cette réponse est donc :

$$Y^*_{GI} = Y_{GI} + \varepsilon_I \qquad (27)$$

La connaissance de la variance de cette erreur ε_I est très importante pour une exploitation correcte des résultats. On peut obtenir une estimation en répétant l'expérience I. Le plus souvent, afin de ne pas augmenter le nombre d'expériences de la planification, on admet que la variance de l'erreur est la même pour tous les points du domaine. Il suffit alors de répéter plusieurs fois une seule expérience à l'intérieur du domaine. Cependant, pour éviter de donner

une prépondérance à l'un des points de base de la planification par rapport aux autres, et pour faciliter l'exploitation de l'ensemble des résultats en conservant au plan son caractère orthogonal, on choisit généralement de répéter les expériences au point central.

C'est pourquoi nous avons effectué quatre expériences pour les conditions suivantes :

$$Q_S = 3,5 \text{ kg } h^{-1}$$

$$Q_G = 14 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$$

$$L = 4,5 \text{ cm}$$

soit : $X_1 = 0$; $X_2 = 0$ et $X_3 = 0$.

Dans ce cas, l'estimation s_e^2 de la variance de l'erreur sera déterminée par la relation :

$$s_e^2 = \frac{1}{3} \sum_{l=1}^{4} (Y_{G_{o,l}} - \overline{Y}_{G_o})^2 \qquad (28)$$

où $\overline{Y}_{G_o}$ est la moyenne des valeurs du rendement en désulfuration au point central :

$$\overline{Y}_{G_o} = \frac{1}{4} \sum_{l=1}^{4} Y_{G_{o,l}} \qquad (29)$$

I.1.4 Calcul des coefficients du polynôme

La répétition de quatre expériences au point central a pour effet d'augmenter le nombre de degrés de liberté du système.

Les huit coefficients du polynôme traduisant les variations de la réponse Y_G du système en fonction des trois variables réduites X_1, X_2 et X_3 peuvent être déterminés à partir des douze équations du type :

$$Y_{Gl} = a_0 + \sum_{l=1}^{3} a_l X_{ll} + \sum_{l=1}^{3} \sum_{j=l+1}^{3} a_{lj} X_{ll} X_{jl}$$

$$+ a_{123} X_{11} X_{21} X_{31}$$

où I représente le numéro de l'expérience.

Notons cependant, que seules les huit équations correspondant aux expériences de base de la planification 2^3 contiennent l'ensemble des coefficients, les quatre autres étant limitées à l'expression du seul coefficient a_0.

La résolution de ce système d'équations est facilitée par le fait que le plan factoriel ramené aux variables réduites est orthogonal. On peut alors établir que :

$$a_0 = \frac{1}{12} \sum_{I=1}^{12} Y_{GI} \qquad (30)$$

$$a_i = \frac{1}{8} \sum_{I=1}^{8} X_{iI}\, Y_{GI} \qquad (31)$$

$$a_{ij} = \frac{1}{8} \sum_{I=1}^{8} X_{iI}\, X_{jI}\, Y_{GI} \qquad (32)$$

$$a_{123} = \frac{1}{8} \sum_{I=1}^{8} X_{1I}\, X_{2I}\, X_{3I}\, Y_{GI} \qquad (33)$$

L'analyse statistique du modèle polynomial permet de négliger les termes non significatifs par rapport à l'erreur. Cette analyse consiste à comparer les sommes des carrés des variabilités associées aux effets principaux et aux interactions, à la variance de l'erreur d'après les tests statistiques de FISHER[34].

1.2 Influence de la température et de la concentration en dioxyde de soufre sur le rendement en désulfuration

Nous avons étudié séparément les variations du rendement en désulfuration Y_G en fonction de la température et de la concentration en dioxyde de soufre dans le mélange gazeux à traiter. Les domaines de variations retenus pour la température et la concentration en dioxyde de soufre sont respectivement les suivants :

$300 \leq T \leq 400°C$

$500 \leq C_e \leq 5000$ ppm

Les autres conditions expérimentales sont celles du point central du domaine.

Ces conditions expérimentales apparaissent parfaitement représentatives de celles de fumées de centrales thermiques, mais il faut noter que la composition des gaz est différente puisque notre mélange synthétique ne contient ni de dioxyde de carbone, ni de vapeur d'eau comme les fumées. C'est pourquoi les résultats dont nous rendrons compte devraient être considérés avec précaution si l'on voulait les appliquer à la désulfuration des fumées.

II - RESULTATS EXPERIMENTAUX - DISCUSSION -

II.1 Résultats des expériences de la planification 2^3

II.1.1 Présentation des résultats

Les résultats des expériences destinées à déterminer l'influence des débits de gaz et de solide et de la hauteur des déversoirs sur la performance du réacteur sont présentés sur le tableau 2. Nous avons consigné dans ce tableau les conditions retenues pour chaque expérience, la température d'entrée du gaz à traiter, la température et la composition du solide entrant sur le premier étage, les concentrations des courants gazeux quittant chaque étage, la composition du solide prélevé à la fin des expériences sur les différents étages, les températures moyennes de chaque couche au cours des essais et la perte de charge globale subie par le gaz à la traversée de chaque étage.

Notons tout de suite qu'en régime permanent, les concentrations du gaz quittant chaque étage varient de moins de 20 ppm. De même, les variations de température de chaque couche n'excèdent jamais 14°C. Enfin, nous avons également repéré la température du courant gazeux dans l'espace libre compris entre la surface d'une couche et le distributeur de l'étage supérieur. Nous n'avons pas jugé utile de répertorier les valeurs dans le tableau 2 car la différence

EXP N°	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112
Q_S (kg/h)	2	5	2	5	2	5	2	5	3,5	3,5	3,5	3,5
Q_G (m^3/h)	10	10	18	18	10	10	18	18	14	14	14	14
- (cm)	3	3	3	3	6	6	6	6	4,5	4,5	4,5	4,5
C_e (ppm)	1950	1924	1924	1933	1927	1965	1973	1998	1903	1888	1922	1913
Cu		4,12		3,78	3,77			3,85				
η_e (%)		1,52		1,44	1,55			1,46				
η_e (%)		4,10		3,93	4,12			4,22				
T_{ge} (°C)	297	298	293	292	298	297	291	295	296	293	294	294
T_{pe} (°C)	375	314	376	328	380	380	346	340	350	354	360	360
C_1 (ppm)	273	42	998	568	95	30	705	243	250	265	294	200
C_2 (ppm)	636	140	1316	932	370	50	1135	558	647	710	755	592
C_3 (ppm)	910	330	1494	1195	798	184	1465	1000	978	1038	1097	942
C_4 (ppm)	1381	902	1694	1557	1212	567	1706	1402	1355	1400	1450	1341
η_1 (%)		1,59		1,49	1,57			1,53				
η_1 (%)		4,33		3,98	4,57			4,30				
η_2 (%)		1,60		1,64	1,67			1,68				
η_2 (%)		4,57		4,30	4,86			4,81				
η_3 (%)		1,64		1,71	1,88			1,79				
η_3 (%)		4,57		4,62	5,44			5,12				
η_4 (%)		1,70		1,77	2,17			1,90				
η_4 (%)		4,72		4,96	6,02			5,60				
T_1 (°C)	303	300	299	300	298	305	300	303	306	307	306	305
T_2 (°C)	298	297	302	302	295	292	302	293	304	304	301	302
T_3 (°C)	301	300	304	303	300	292	303	300	306	304	303	304
T_4 (°C)	306	306	305	306	308	305	308	306	310	306	306	307
P_1 (C.E)	2,28	2,28	2,29	2,29	3,38	3,47	3,40	3,78	2,64	2,64	2,64	2,64
P_2 (C.E)	2,10	2,10	2,15	2,15	3,27	3,34	3,17	3,48	2,22	2,22	2,22	2,22
P_3 (C.E)	2,04	2,04	2,00	2,00	3,46	3,53	3,23	3,78	2,10	2,10	2,10	2,10
P_4 (C.E)	1,97	1,97	2,13	2,13	3,42	3,61	3,27	3,55	2,36	2,36	2,36	2,36

TABLEAU 2 : MESURES EXPERIMENTALES DES EXPERIENCES DE LA PLANIFICATION FACTORIELLE 2^3.

avec la température de la couche fluidisée du même étage a toujours été inférieure à 4°C.

L'examen des données de ce tableau suggère quelques commentaires :

- on constate tout d'abord que la concentration en dioxyde de soufre dans le gaz quittant le réacteur est inférieure à 1000 ppm, quelles que soient les conditions retenues. Ce résultat est très important. Il permet de penser que ce procédé convient pour réduire la pollution en SO_2 dans les gaz au-dessous de normes actuellement en vigueur. En outre, la concentration du gaz diminue régulièrement du quatrième au premier étage ce qui prouve que, pour les conditions expérimentales que nous avons choisies, chaque étage est actif et que le solide n'est jamais complètement saturé en sulfate. Ceci apparaît d'ailleurs à la lecture des concentrations en sulfate et en soufre sur les échantillons de solide qui ont pu être analysés ;

- on remarque également, qu'au cours de chaque manipulation le système peut être considéré comme isotherme, la différence maximale entre les températures des différents étages étant en moyenne de 8°C et n'ayant jamais excédé 13°C ;

- par ailleurs, la perte de charge subie par le gaz à travers les étages au cours d'une expérience diffère de moins de 10% de la valeur moyenne pour l'ensemble des quatre étages du réacteur. L'écart maximal n'a jamais dépassé 16%, ce qui tend à prouver que la quantité de solide retenue à chaque instant dans les différentes couches est sensiblement la même. Ce résultat est vérifié dans le tableau 3 où nous indiquons les valeurs des masses W_i de solide calculées suivant la méthode exposée dans l'annexe (1) ;

EXP. N°	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110	111	
W_1 (g)	155,4	155,4	135,0	135,0	238,4	245,2	218,7	247,4	175,0	175,0	175,0	17
W_2 (g)	141,8	141,8	124,5	124,5	230,1	235,3	201,4	224,8	143,3	143,3	143,3	14
W_3 (g)	137,3	137,3	113,1	113,1	244,4	249,7	205,9	247,4	134,3	134,3	134,3	13
W_4 (g)	132,0	132,0	123,0	123,0	241,4	255,7	208,9	230,1	153,9	153,9	153,9	15
W+ (g)	566,5	566,5	495,6	495,6	954,3	985,9	834,9	949,7	606,5	606,5	606,5	60

TABLEAU 3 : RETENTION DE SOLIDE DANS LES ETAGES DU REACTEUR ET DANS L'ENSEMBLE DU REACTEUR A CHAQUE INSTANT

- enfin, il est important de noter que la perte de charge totale subie par le gaz à la traversée des quatre étages a atteint au plus 13 cm d'eau soit environ 0,013 bar, ce qui ne s'avèrerait pas prohibitif pour le traitement de fumées.

II.1.2 Calcul des rendements en désulfuration

A partir des données expérimentales, nous avons calculé le rendement partiel en désulfuration sur chaque étage ainsi que le rendement global pour l'ensemble du réacteur. Les valeurs de ces rendements sont consignées dans le tableau 4.

EXP N°	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112
Y_1 (%)	57	70	24	39	74	40	38	56	61	63	61	63
Y_2 (%)	30	58	12	22	54	73	22	44	34	32	31	37
Y_3 (%)	34	63	12	23	34	67	14	29	28	26	24	30
Y_4 (%)	29	53	12	19	37	71	14	30	29	26	25	30
Y_G (%)	86	98	48	71	95	98	64	88	87	86	85	90

TABLEAU 4 : RENDEMENT PARTIEL ET GLOBAL EN DESULFURATION POUR LES EXPERIENCES DE LA PLANIFICATION FACTORIELLE 2^3

Nous constatons sur ce tableau que d'une manière générale le premier étage (étage supérieur) s'avère le plus efficace tandis que les rendements des troisième et quatrième étages sont les plus faibles.

Ce résultat peut sembler logique puisque le premier étage est celui qui reçoit le sorbant frais. La concentration moyenne en cuivre non sulfaté est la plus élevée de tout le système donc la vitesse de réaction est certainement rapide. Pourtant, c'est aussi sur le premier étage que la concentration moyenne en SO_2 dans la phase gazeuse est la plus faible. Comme la vitesse de réaction est proportionnelle à cette concentration, il pourrait y avoir un effet inverse tendant à réduire cette vitesse. C'est pourquoi nous devons avoir recours au mécanisme et à la cinétique proposés par BEST[6,7] pour expliquer le résultat observé. Rappelons que la réaction s'effectue en deux étapes avec formation d'un composé intermédiaire l'oxysulfate de cuivre. La constante k_2 de la vitesse de

la réaction (II) de formation du sulfate de cuivre à partir de l'oxysulfate est environ 9 fois inférieure, à 300°C, à la constante k_1 de la vitesse de la réaction (I) de transformation de l'oxyde de cuivre en oxysulfate. De plus, comme nous l'avons dit plus haut, la concentration en cuivre non sulfaté, c'est à dire essentiellement en oxyde de cuivre, est très grande sur le sorbant présent dans le premier étage. On peut donc en conclure que la fixation du dioxyde de soufre s'effectue essentiellement suivant la première réaction dont la vitesse est élevée. Au contraire, sur les deux derniers étages, la plupart de l'oxyde de cuivre a été transformé soit en oxysulfate, soit en sulfate. La principale réaction est alors la réaction (II). Plus le solide se sature en sulfate et plus le produit de la constante k_2 par la concentration en oxysulfate diminue. Ainsi, en dépit d'une concentration élevée en dioxyde de soufre dans le gaz, on peut penser que la vitesse de réaction sera alors assez faible.

Enfin en comparant les expériences deux à deux, nous notons que les rendements partiels en désulfuration sur chaque étage augmentent avec le débit de solide et la hauteur de déverse et diminuent lorsque le débit de gaz augmente. Ces variations sont conformes à celles que l'on peut attendre. Elles s'expliquent soit en termes de saturation du sorbant en sulfate, soit en termes de temps de contact du gaz sur le sorbant. Il ne nous paraît pas nécessaire de développer le commentaire plus avant.

Remarquons néanmoins une anomalie pour l'expérience 106 en ce qui concerne le rendement sur le premier étage. Cette anomalie résulte de l'erreur importante sur la détermination des concentrations en dioxyde de soufre inférieures à 100 ppm dans le gaz. L'erreur relative sur la concentration C_1 atteint dans ce cas précis 50%, soit sur le rendement $\frac{\Delta Y_1}{Y_1}$ = 180%.

Un calcul d'erreur est d'ailleurs présenté dans l'annexe II.

Quant au rendement global, il varie entre 48 et 98% suivant les conditions expérimentales. L'analyse statistique qui suit permet d'exprimer ce rendement en fonction des variables réduites X_1, X_2 et X_3 correspondant respectivement aux débits de solide et de gaz et à la hauteur de déverse.

II.1.3 Analyse statistique du rendement global

II.1.3.1 Corrélation des résultats

Nous présentons sur le tableau 5 les rendements globaux obtenus lors

des expériences effectuées suivant la planification 2^3 en indiquant les valeurs des variables réduites correspondant aux différents facteurs.

EXP. N°	X_1	X_2	X_3	X_4
101	- 1	- 1	- 1	86
102	1	- 1	- 1	98
103	- 1	1	- 1	48
104	1	1	- 1	71
105	- 1	- 1	1	95
106	1	- 1	1	98
107	- 1	1	1	64
108	1	1	1	88
109	0	0	0	87
110	0	0	0	86
111	0	0	0	85
112	0	0	0	90

TABLEAU 5 : RENDEMENT GLOBAL EN DESULFURATION
PLANIFICATION FACTORIELLE 2^3

Nous avons calculé les coefficients du modèle polynomial à partir des équations (30) à (33). Nous avons ainsi obtenu l'équation suivante :

$$\hat{Y}_G = 83 + 7{,}75\, X_1 - 13{,}25\, X_2 + 5{,}25\, X_3 + 4\, X_1X_2 - X_1X_3 + 3\, X_2X_3 + 1{,}25\, X_1X_2X_3 \qquad (34)$$

II.1.3.2 Estimation de la variance de l'erreur

La répétition des quatre expériences au point central du domaine permet d'évaluer une estimation de la variance de l'erreur. Nous présentons sur le

tableau 6, la valeur moyenne du rendement au point central, et les estimations de la variance s_e^2 et de l'écart type s_e.

EXP N°	I_s	θ_G	L	X_1	X_2	X_3	Y_G	$\overline{Y_G}$	s_e^2	s_e
109	3,5	14	4,5	0	0	0	87			
110	3,5	14	4,5	0	0	0	86			
								87	4,67	2,16
111	3,5	14	4,5	0	0	0	85			
112	3,5	14	4,5	0	0	0	90			

TABLEAU 6 : DETERMINATION DE L'ERREUR EXPERIMENTALE AU POINT CENTRAL

Nous constatons une bonne reproductibilité des résultats.

II.1.3.3 Tests de signification des coefficients du modèle

Comme nous l'avons déjà dit, on peut juger de la signification des différents termes du modèle polynomial en comparant les sommes des carrés des variabilités associées à chacun des effets principaux et des interactions à la variance de l'erreur suivant les tests de FISHER.

Ces sommes de carrés peuvent être calculées à partir des coefficients du modèle d'après les relations suivantes :

$$S_i^2 = 8\, a_i^2 \qquad (35a)$$

$$S_{ij}^2 = 8\, a_{ij}^2 \qquad (35b)$$

$$S_{123}^2 = 8\, a_{123}^2 \qquad (35c)$$

A chaque somme de carrés est associé un degré de liberté ; quant à l'estimation de la variance de l'erreur, s_e^2, il lui est associé trois degrés de liberté.

En choisissant un seuil de probabilité de 95%, nous pouvons négliger les effets ou interactions pour lesquels les rapports S_I^2/s_e^2, S_{Ij}^2/s_e^2 ou S_{123}^2/s_e^2 sont inférieurs à $F(1,3)_{0,95} = 10,0$.

Les résultats de l'analyse statistique sont donnés dans le tableau 7.

Coeff.	s^2	s^2/s_e^2
$a_1 = 7,75$	480,5	108,89*
$a_2 = -13,25$	1404,5	300,75*
$a_3 = 5,25$	220,5	47,22*
$a_{12} = 4,0$	128,0	27,41*
$a_{13} = -1,0$	8,0	1,71
$a_{23} = 3,0$	72,0	15,42*
$a_{123} = 1,25$	12,5	2,68

TABLEAU 7 : SOMMES DES CARRES DES COEFFICIENTS ET LEUR RAPPORT A LA VARIANCE DE L'ERREUR.

Nous avons indiqué par un astérisque les effets et interactions qui ne peuvent pas être négligés. Finalement le modèle peut être réduit aux termes suivants :

$$Y_G^* = 83 + 7,75\,X_1 - 13,25\,X_2 + 5,25\,X_3 + 4\,X_1X_2 + 3\,X_2X_3 \qquad (36)$$

Ainsi disparaissent par rapport à l'équation (34) les termes correspondant aux interactions entre le débit de solide et le débit de gaz et entre le débit de solide, le débit de gaz et la hauteur de déverse.

II.1.3.4 Validité du modèle réduit

On doit tester la validité du modèle réduit suivant la procédure du manque d'ajustement. A cet effet, on décompose la somme des carrés des résidus $\Sigma (Y_G - Y_G^*)^2$ en une somme de carrés S_e^2 due à l'erreur expérimentale et

S^2_{LF} qui caractérise le manque d'ajustement du modèle :

$$\Sigma (Y_G - Y^*_G)^2 = S^2_e + S^2_{LF} \qquad (37)$$

On compare ensuite l'estimation s^2_{LF} de la variance du manque d'ajustement à l'estimation s^2_e de la variance de l'erreur. Cette procédure est développée dans le tableau 8.

Nous constatons que le rapport des estimations des variances du manque d'ajustement et de l'erreur est inférieur à la valeur $F(3,3)_{95\%}$ des tables de FISHER. Nous pouvons donc conclure que le modèle réduit représenté par l'équation (36) est acceptable au seuil de 95% de probabilité.

II.1.3.5 Variations du rendement global

L'examen de l'équation (36) dénote clairement que le facteur affectant le plus le rendement global en désulfuration est le débit de gaz : le rendement décroit sensiblement lorsqu'on augmente ce débit. Un résultat semblable a été dégagé pour les rendements partiels à partir de la comparaison des données du tableau 2.

Il est tout à fait conforme aux observations relevées par BARRETEAU[2] lors de son étude de la désulfuration de mélanges air-SO_2 dans un réacteur monoétagé.

Notons également que le débit gazeux est le seul facteur intervenant dans les deux interactions significatives du modèle polynomial.

Enfin, le rendement global augmente avec le débit de solide et la hauteur de déverse, mais l'influence de ces deux facteurs est moins sensible que celle du débit gazeux.

Les informations fournies par l'étude statistique ne peuvent pas être traduites sous forme graphique. En effet, les résultats ne peuvent être comparés dans l'absolu que deux à deux. Toutefois, en combinant le débit de gaz et la masse totale de solide retenue sur les quatre étages, calculée à partir de la hauteur de déverse, on peut définir un temps de contact global τ_G du gaz sur le solide de la manière suivante :

$$\tau_G = \frac{W_t}{Q_G} \qquad (38)$$

SOMME DES CARRES DES REPONSES EXPERIMENTALES :

$$S_T^2 = \sum_{l=1}^{12} Y_{Gl}^2 = 85104,0 \qquad \text{avec } 12 \text{ d.d.L}$$

SOMME DES CARRES DES REPONSES THEORIQUES AU POINT CENTRAL :

$$S_o^2 = 12\, a_o^2 = 82668,0 \qquad \text{avec } 1 \text{ d.d.L}$$

SOMME CORRIGEE DES CARRES :

$$S_T^2 - S_o^2 = 2436,0 \qquad \text{avec } 11 \text{ d.d.L}$$

SOMME DES MOYENNES QUADRATIQUES DES EFFETS OU INTERACTIONS NON NEGLIGEABLES:

$$S_q^2 = 2305,5 \qquad \text{avec } 5 \text{ d.d.L}$$

SOMME RESIDUELLE :

$$S_R^2 = S_T^2 - S_o^2 - S_q^2 = 130,5 \qquad \text{avec } 6 \text{ d.d.L}$$

SOMME DES CARRES DES ERREURS :

$$S_E^2 = \sum_{l=1}^{4} (\overline{Y} - Y_{Gl})^2 = 14 \qquad \text{avec } 3 \text{ d.d.L}$$

"MANQUE D'AJUSTEMENT" DU MODELE :

$$S_{LF}^2 = S_R^2 - S_E^2 = 116,5 \qquad \text{avec } 3 \text{ d.d.L}$$

VARIANCE DU "MANQUE D'AJUSTEMENT" :

$$s_{LF}^2 = \frac{S_{LF}^2}{3} = 38,83 \qquad \text{avec } 3 \text{ d.d.L}$$

VARIANCE DE L'ERREUR :

$$s_e^2 = \frac{S_E^2}{3} = 4,67 \qquad \text{avec } 3 \text{ d.d.L}$$

$$F(3,3)_{95\%} = 9,28$$

$$\frac{s_{LF}^2}{s_e^2} = 8,31 < 9,28$$

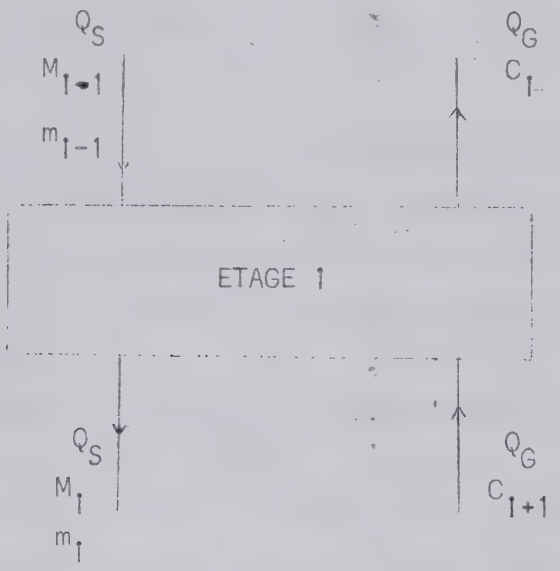
TABLEAU 8 : ANALYSE DE "MANQUE D'AJUSTEMENT" DU MODELE REDUIT

où $\hat{Q}_G$ est le débit massique du gaz. On dispose alors de quatre résultats pour chaque débit de solide.

Nous avons porté sur la figure 9 les valeurs du rendement en désulfuration en fonction du temps de contact global τ_G pour chaque débit de solide. On constate que le rendement global augmente avec le temps de contact, ce qui est tout à fait logique. Cependant on observe que pour un temps de contact global du gaz sur le solide supérieur à 350 secondes et pour un débit de sorbant de 5 kg/h, le rendement varie assez peu avec τ_G. Ce résultat est sans doute lié à l'approche de la saturation du sorbant en sulfate.

II.1.4 Bilans en soufre dans le réacteur

Nous avons voulu vérifier par des bilans effectués sur chaque étage et sur l'ensemble du réacteur la concordance entre la quantité de soufre fixée sur le sorbant et celle éliminée du courant gazeux. En outre, nous avons pensé qu'en analysant soigneusement les teneurs en soufre total et en sulfates, on pourrait déterminer s'il se forme ou non des sulfates autres que le sulfate de cuivre, comme le sulfate d'aluminium par exemple. A cet effet, considérons l'étage I :



La masse de soufre fixée sur le sorbant par unité de temps sur l'étage I peut être exprimée sous l'une des formes suivantes :

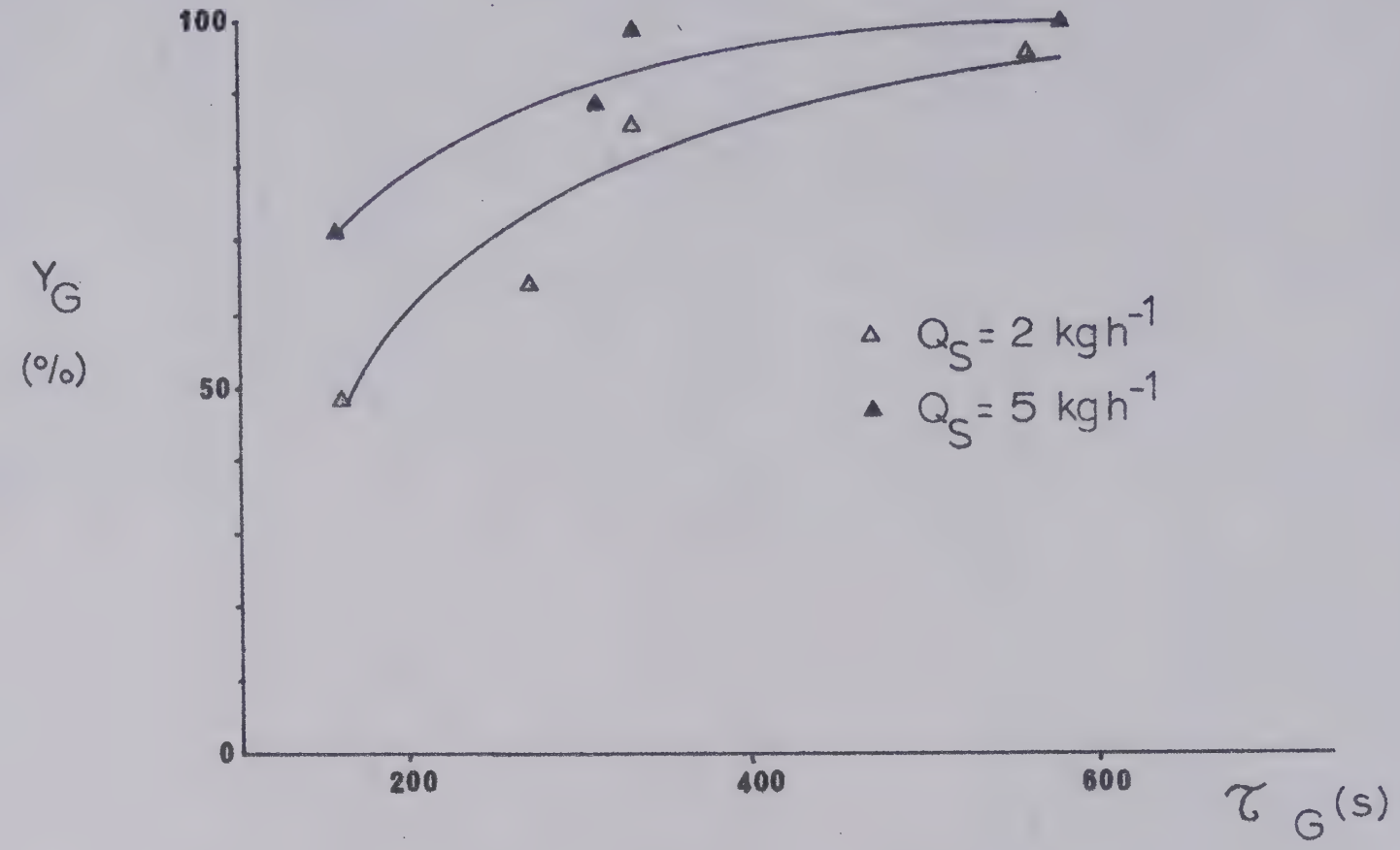


FIG.9.- Rendement global en désulfuration en fonction du temps de contact gaz-solide.

1) Masse de soufre $Z_{1,I}$ éliminée du courant gazeux : elle peut être calculée à partir des mesures des différentes concentrations en dioxyde de soufre dans le courant gazeux :

$$Z_{1,I} = \frac{1}{2} Q_G \rho SO_2 (C_{I+1} - C_I) \qquad (39)$$

où ρSO_2 est la masse volumique du dioxyde de soufre dans les conditions de l'expérience et où le facteur 1/2 représente le rapport des masses molaires du soufre et du dioxyde de soufre.

2) Augmentation de la masse de soufre fixée sur le sorbant par unité de temps : elle peut être calculée soit à partir des mesures de la concentration en ions sulfate sur le solide :

$$Z_{2,I} = \frac{1}{3} Q_S (m_I - m_{I-1}) \qquad (40)$$

où le facteur 1/3 représente le rapport de la masse molaire du soufre à celle des ions sulfate -cette définition est correcte si tout le soufre est fixé sous forme de sulfate- ; soit à partir des mesures de la concentration en soufre total sur le solide :

$$Z_{3,I} = Q_S (M_I - M_{I-1}) \qquad (41)$$

Rappelons que les concentrations M et m en soufre total et en sulfate sur le sorbant représentent des valeurs moyennes caractéristiques d'un lot de particules qui possèdent une distribution de concentration.

Notons enfin que ces définitions peuvent s'appliquer à l'ensemble du réacteur. Ainsi, la masse globale de soufre éliminée du courant gazeux par unité de temps est :

$$Z_{1,G} = \frac{1}{2} Q_G \rho SO_2 (C_e - C_1) \qquad (42)$$

la masse de soufre fixée pour unité sur le solide dans l'ensemble du réacteur est :

$$Z_{2,G} = \frac{1}{3} Q_S (m_4 - m_0) \quad (43)$$

si le dioxyde de soufre réagit pour donner le sulfate, ou

$$Z_{3,G} = Q_S (M_4 - M_0) \quad (44)$$

dans le cas général.

Nous avons calculé les quantités $Z_{1,I}$, $Z_{2,I}$, $Z_{3,I}$ et $Z_{1,G}$, $Z_{2,G}$ et $Z_{3,G}$ pour toutes les expériences pour lesquelles les échantillons de solide prélevés sur les différents étages ont pu être analysés. Les résultats sont portés sur le tableau 9. Nous avons aussi indiqué sur ce tableau la quantité maximale de soufre Z_{max} qui peut être fixée globalement par unité de temps par le solide sous forme de sulfate de cuivre. Cette quantité peut être déterminée à partir des concentrations en cuivre libre et en sulfate sur le solide entrant dans le premier étage.

EXP N°	102			104			105			108		
Z_{jI} (g/h)	Z_{1I}	Z_{2I}	Z_{3I}	Z_{1I}	Z_{2I}	Z_{3I}	Z_{1I}	Z_{2I}	Z_{3I}	Z_{1I}	Z_{2I}	Z_{3I}
Etage 1	2,47	3,83	3,50	4,46	0,83	2,50	1,87	3,00	0,40	3,86	3,50	1,33
Etage 2	1,87	4,50	0,50	3,22	5,33	7,50	2,91	1,93	2,00	5,42	7,50	8,50
Etage 3	3,21	-	2,00	4,44	5,33	3,50	2,82	3,86	4,20	4,93	5,50	5,17
Etage 4	3,87	2,50	3,00	4,61	5,66	3,00	4,87	3,86	5,80	7,30	5,50	8,00
Z_G (g/h)	Z_{1G}	Z_{2G}	Z_{3G}	Z_{1G}	Z_{2G}	Z_{3G}	Z_{1G}	Z_{2G}	Z_{3G}	Z_{1G}	Z_{2G}	Z_{3G}
	11,41	10,83	9,0	16,72	17,16	16,50	12,47	12,67	12,40	21,50	22,00	23,00
Z_{max} (g/h)	35,40			29,70			10,50			26,62		

TABLEAU 9 : BILANS DE SOUFRE DANS LE REACTEUR

Nous constatons sur ce tableau que les bilans partiels en soufre sur chaque étage du réacteur sont très mal équilibrés. Au contraire les résultats des bilans globaux effectués sur l'ensemble du réacteur sont bien meilleurs.

Enfin, à l'exception de l'expérience 105, on constate que la quantité Z_G de soufre fixée sur le solide par unité de temps est inférieure à la quantité Z_{max} qui pourrait être fixée : ce résultat indique donc, que tout le soufre est sans doute retenu sous forme de sulfate de cuivre sur le solide. Toutes ces observations peuvent être commentées très simplement à partir des calculs d'erreur développés dans l'annexe II.

L'erreur absolue commise sur la mesure de la concentration en dioxyde de soufre dans le mélange gazeux au moyen de l'analyseur à infrarouge peut être estimée au maximum à 25 ppm pour les concentrations supérieures à 1600 ppm et à 15 ppm pour les concentrations inférieures à 100 ppm. Par ailleurs, l'erreur relative commise sur la mesure du débit gazeux peut être estimée à 3%. Il en résulte une erreur relative pouvant atteindre entre 20% et 40% sur la détermination de la quantité de soufre $Z_{1,1}$ éliminée par unité de temps sur l'étage I.

De même l'erreur absolue commise sur la détermination des pourcentages massiques de sulfate (Δm) et de soufre total (ΔM) sur le sorbant est de l'ordre de 0,1 g pour 100 g de sorbant. Quant à la précision $\frac{\Delta Qs}{Qs}$ de la mesure du débit de solide, elle est d'environ 5%. Dans ces conditions, nous avons montré que les quantités de soufre fixées sur le sorbant de l'étage I et calculées sous les formes $Z_{2,1}$ et $Z_{3,1}$ pouvaient être affectées d'erreurs relatives atteignant respectivement 200% et 400%.

Ainsi chaque bilan partiel que nous avons effectué est bien équilibré dans la limite d'erreur comme en témoigne le tableau 10.

EXP. N°	Bilan partiel (g/h)		1° étage	2° étage	3° étage	4° étage	Bilan global (g/h)		Z_{max} (g/h)
102	Z_{11}	Min	1,64	1,42	2,89	3,58	Z_{1G} Min	10,83	Min : 29,4
		Max	3,30	2,32	3,53	4,16	Z_{1G} Max	11,99	
	Z_{21}	Min	0,31	0,53	0,00	0,00	Z_{2G} Min	6,93	Max : 41,4
		Max	7,35	8,48	0,00	5,95	Z_{2G} Max	14,73	
	Z_{31}	Min	0,00	0,00	0,00	0,00	Z_{3G} Min	0,00	
		Max	13,68	10,53	12,10	13,14	Z_{3G} Max	19,45	
104	Z_{11}	Min	3,84	2,63	3,75	3,77	Z_{1G} Min	15,33	Min : 24,0
		Max	5,08	3,81	5,13	5,45	Z_{1G} Max	18,11	
	Z_{21}	Min	0,00	1,73	1,73	2,05	Z_{2G} Min	12,98	Max : 35,4
		Max	4,19	8,93	8,93	9,27	Z_{2G} Max	21,36	
	Z_{31}	Min	0,00	0,00	0,00	0,00	Z_{3G} Min	5,68	
		Max	12,63	17,88	13,68	13,15	Z_{3G} Max	27,33	
105	Z_{11}	Min	1,58	2,55	2,46	4,45	Z_{1G} Min	11,82	Min : 8,3
		Max	2,16	3,27	3,18	5,29	Z_{1G} Max	13,12	
	Z_{21}	Min	1,52	0,50	2,34	2,34	Z_{2G} Min	10,70	Max : 12,7
		Max	4,48	3,36	5,38	5,38	Z_{2G} Max	14,64	
	Z_{31}	Min	0,00	0,00	0,00	1,51	Z_{3G} Min	7,78	
		Max	4,42	6,10	8,40	10,09	Z_{3G} Max	17,02	
108	Z_{11}	Min	3,25	4,77	4,29	6,53	Z_{1G} Min	20,30	Min : 21,1
		Max	4,47	6,07	5,57	8,07	Z_{1G} Max	22,70	
	Z_{21}	Min	0,00	4,18	1,68	2,93	Z_{2G} Min	17,71	Max : 32,1
		Max	12,43	10,82	7,18	8,07	Z_{2G} Max	26,29	
	Z_{31}	Min	0,00	0,00	0,00	0,00	Z_{3G} Min	11,40	
		Max	5,20	20,26	14,83	22,95	Z_{3G} Max	34,60	

TABLEAU 10 : CALCUL DES VALEURS LIMITES DE Z_{11}, Z_{21}, Z_{31}, Z_{1G}, Z_{2G}, Z_{3G}, Z_{max}.

La meilleure précision des bilans globaux provient essentiellement des valeurs plus importantes des différences de concentration prises en compte dans les équations. L'erreur relative sur Z_{1G} est au maximum de 7%, mais celles sur Z_{2G} et Z_{3G} peuvent atteindre respectivement 50% et 200%.

Quant à la quantité maximale de soufre Z_{max} qui peut être fixée par unité de temps sur le sorbant sous forme de sulfate de cuivre, elle est entachée d'une erreur relative pouvant atteindre 8,5%.

Nous rappellerons encore avant de conclure ce paragraphe que le dosage des particules de sorbant fournit des valeurs moyennes de concentrations pour un échantillon constitué de particules possédant une hétérogénéité de concentrations plus ou moins marquée. L'analyse est donc très sensible à la représentativité de l'échantillon vis-à-vis de l'ensemble de la population en particules.

II.2 Influence de la température et de la concentration en SO_2 dans le gaz à traiter

II.2.1 Présentation des résultats

Les résultats des deux séries d'expériences destinées à préciser l'influence de la température et de la concentration en dioxyde de soufre dans le gaz à traiter, sur la performance du réacteur sont rassemblés sur le tableau 11.

EXP N°	201	202	203	301	302	303	304	305	306
Q_S (kg/h)	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5
Q_G (m^3/h)	14	14	14	14	14	14	14	14	14
L (cm)	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5
C_e (ppm)	1910	1924	1924	495	986	1500	2908	3963	4850
T_{ge} (°C)	326	351	398	290	289	290	291	297	294
T_{pe} (°C)	330	435	480	347	367	353	348	350	340
C_1 (ppm)	83	40	31	10	40	92	558	913	1583
C_2 (ppm)	348	189	73	30	112	316	1267	2013	2950
C_3 (ppm)	643	444	207	68	242	568	1692	2600	3608
C_4 (ppm)	1130	957	650	158	480	902	2158	3200	4133
T_1 (°C)	330	358	395	301	308	301	309	308	309
T_2 (°C)	328	355	389	301	302	299	307	305	308
T_3 (°C)	329	357	394	302	300	299	306	305	307
T_4 (°C)	334	364	406	304	302	302	306	309	307
ΔP_1 (C.E)	2,80	2,80	2,70	2,80	2,90	2,70	2,90	3,00	2,90
ΔP_2 (C.E)	2,30	2,30	2,30	2,30	2,40	2,30	2,40	2,60	2,40
ΔP_3 (C.E)	2,30	2,30	2,2	2,20	2,30	2,20	2,30	2,40	2,30
ΔP_4 (C.E)	2,50	2,40	2,40	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50

TABLEAU 11 : DONNEES EXPERIMENTALES POUR LES EXPERIENCES CORRESPONDANT AUX VARIATIONS DE TEMPERATURE ET CONCENTRATIONS EN SO_2 DANS LE GAZ A TRAITER

Nous avons indiqué dans ce tableau les conditions expérimentales, les concentrations des courants gazeux le long du réacteur, les températures moyennes des différentes couches et les pertes de charge subies par le gaz à travers chaque étage.

Signalons que nous n'avons pas réalisé d'analyses du solide sur les étages.

Comme pour la première série d'expériences, nous constatons une évolution normale de la concentration en dioxyde de soufre dans le gaz à travers les différents étages du réacteur. Nous remarquons aussi que les températures moyennes des différents étages diffèrent entre elles de moins de 17°C au cours d'une même expérience. Enfin, les pertes de charge dans les différents étages au cours d'une expérience diffèrent de moins de 12% de la valeur moyenne pour l'ensemble de quatre étages.

II.2.2 Influence de la température sur le rendement

A partir des concentrations déterminées lors des expériences 201, 202, 203, nous avons calculé les rendements partiels pour chaque étage ainsi que les rendements globaux. Les valeurs de ces rendements sont consignées dans le tableau 12.

EXP N°	Point Central	201	202	203
Y_1	63	76	79	57
Y_2	34	46	57	65
Y_3	27	43	54	68
Y_4	28	41	50	66
Y_G	87	96	98	98

TABLEAU 12 : RENDEMENT EN DESULFURATION EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

Nous avons rappelé dans ce tableau les valeurs moyennes des rendements obtenus lors des quatre expériences effectuées au point central de la planification 2^3. Tous ces rendements ont été traduits sous forme graphique sur la figure 10, en fonction de la température du réacteur.

Nous pouvons noter sur cette figure que dans des conditions expérimentales par ailleurs identiques, les rendements augmentent avec la température.

Ce résultat est conforme à l'accroissement de la vitesse des réactions de fixation du dioxyde de soufre avec la température. Le rendement global atteint plus de 98% pour des températures supérieures à 340°C. Enfin, nous remarquons encore que le rendement partiel sur le premier étage est supérieur au rendement des autres étages. Le rendement partiel Y_1 obtenu à 400°C est semble-t-il aberrant. Cette valeur trop faible peut être expliquée par l'erreur importante commise lors de la détermination des concentrations C_1 et C_2 du dioxyde de soufre qui sont toutes deux inférieures à 100 ppm.

II.2.3 Influence de la concentration en SO_2 dans le gaz à traiter

Comme pour établir l'influence de la température, nous avons calculé les rendements partiels et les rendements globaux relatifs à la troisième série d'expériences. Nous avons rassemblé les valeurs de ces rendements dans le tableau 13 où nous rappelons encore les valeurs moyennes des rendements obtenus pour les quatre expériences effectuées au point central de la planification 2^3.

EXP N°	301	302	303	Point Central	304	305	306
Y_1	67	64	71	63	56	55	46
Y_2	56	54	44	34	25	23	18
Y_3	57	50	37	27	22	19	13
Y_4	68	51	40	28	26	19	15
Y_G	98	96	94	87	81	77	67

TABLEAU 13 : VARIATION DU RENDEMENT EN DESULFURATION EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN SO_2 DANS LE GAZ A TRAITER

Nous avons aussi porté les variations du rendement avec la concentration C_e sur la figure 11. Nous constatons d'abord que d'une manière générale tous les rendements diminuent lorsque C_e augmente. Ce résultat peut être interprété comme une saturation rapide du sorbant entrant dans le réacteur

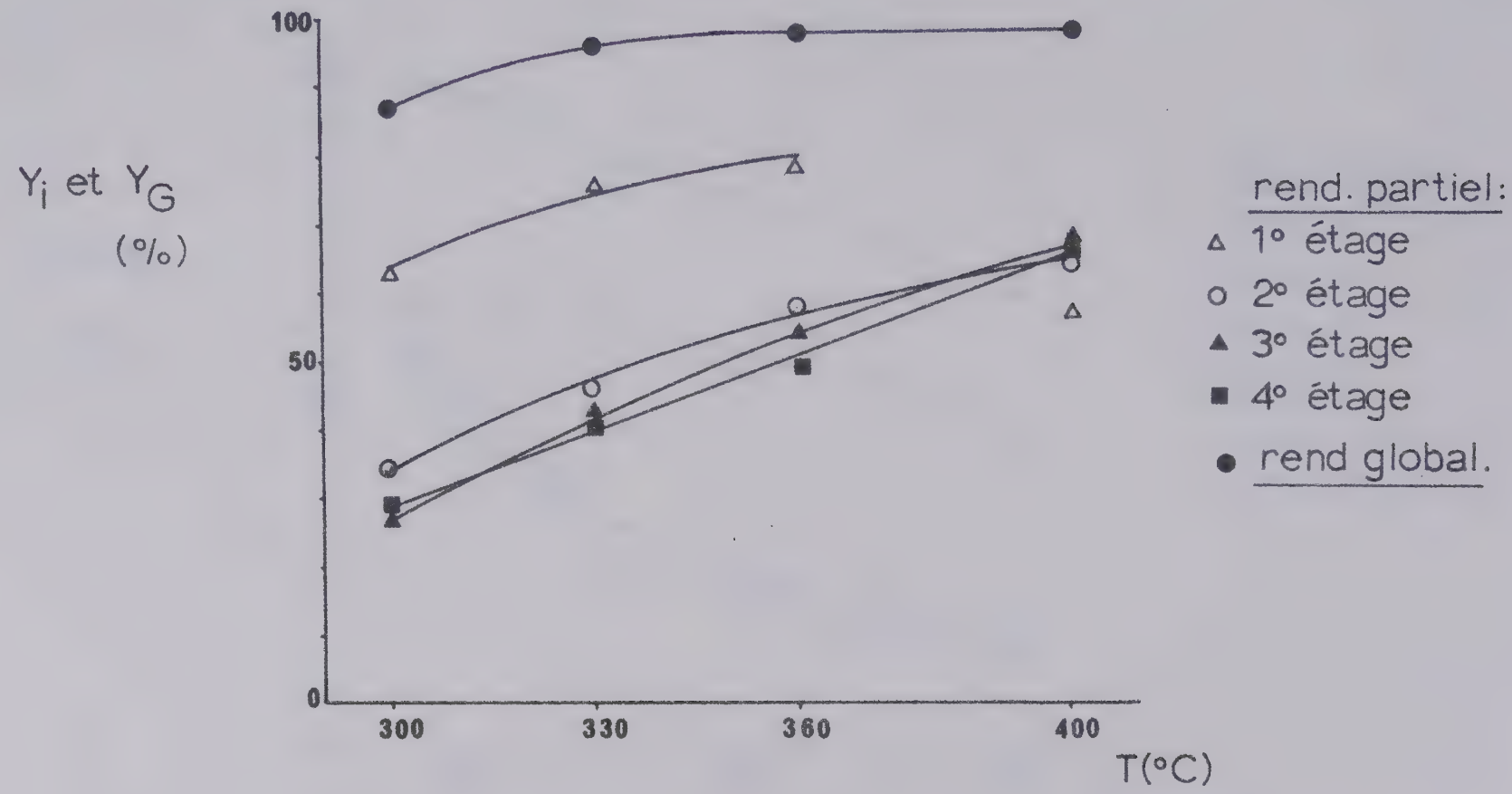


FIG.10.- Rendement global et partiel en désulfuration en fonction de la température.

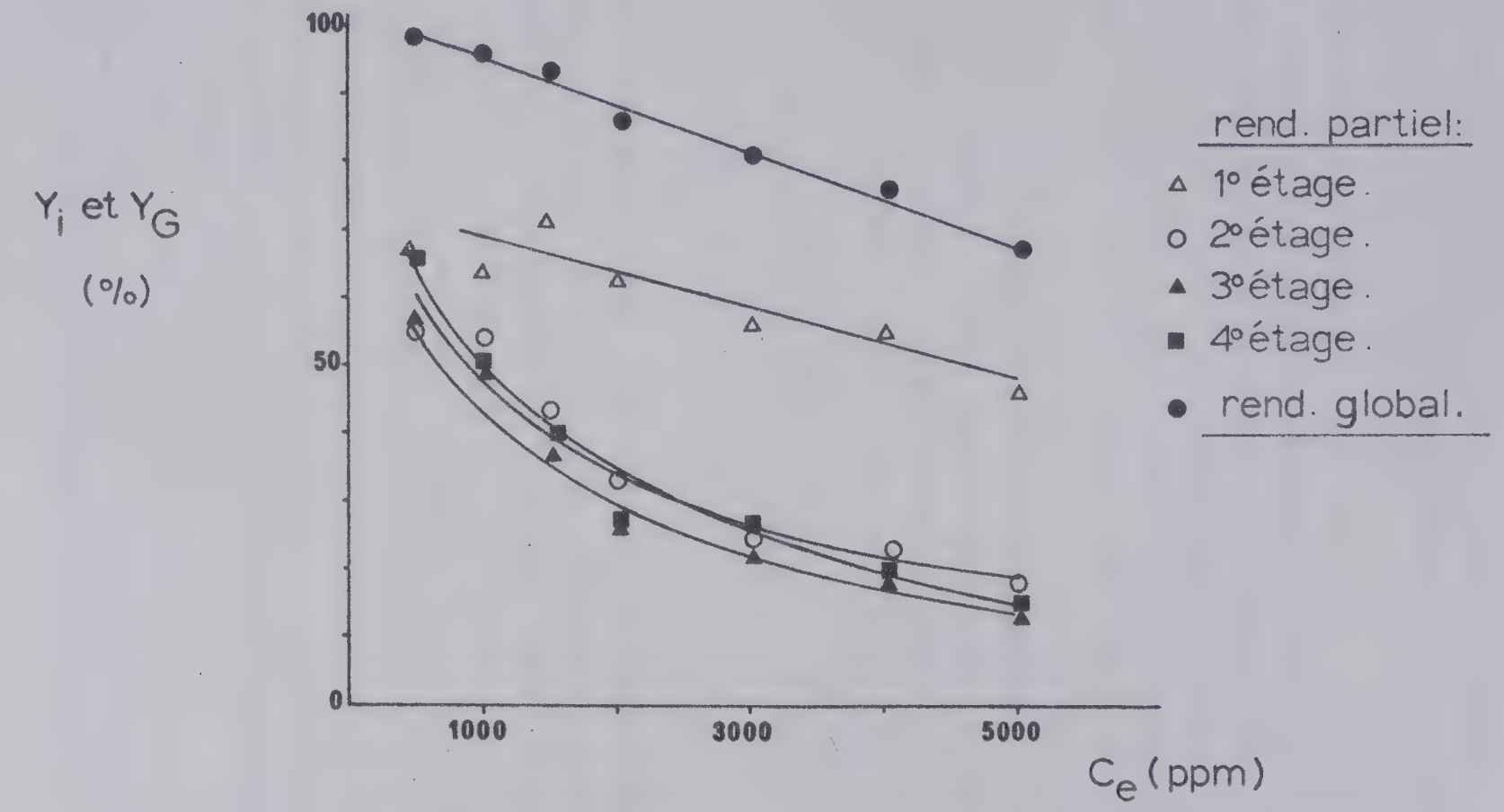


FIG.11.- Rendement global et partiel en désulfuration en fonction de la concentration en SO_2 à l'entrée du réacteur.

lorsque la concentration en SO_2 dans le gaz à traiter est élevée. L'activité du sorbant se trouve alors considérablement diminuée sur les autres étages et les efficacités deviennent très faibles.

Nous notons encore que l'efficacité du premier étage est beaucoup plus élevée que celle des autres étages lorsque la concentration C_e est supérieure à 1500 ppm, alors que la différence est peu marquée autour de 500 ppm. Cette évolution vient confirmer l'explication proposée ci-dessus. En effet, pour des valeurs assez faibles de la concentration C_e le sorbant est très peu saturé en sulfate et son activité demeure importante sur tous les étages.

II.3 Influence du nombre d'étages sur le rendement

Nous n'avons pas réalisé d'expériences en faisant varier le nombre d'étages du réacteur. Cependant, il est possible de déterminer l'influence de ce facteur sur le rendement global en désulfuration en s'appuyant sur les résultats de la troisième série d'expériences. A cet effet, nous définissons de nouveaux rendements globaux en désulfuration Y_{Gl} par des relations du type :

$$Y_{Gl} = \frac{C_{l+1} - C_1}{C_{l+1}} \qquad (45)$$

Y_{Gl} représente le rendement global d'un réacteur qui fonctionnerait dans les mêmes conditions que les l premiers étages de notre appareil, c'est-à-dire, qui permettrait de traiter un débit Q_G de gaz à une concentration C_{l+1} en assurant la fixation du dioxyde de soufre sur les mêmes particules de sorbant circulant dans le réacteur avec un débit Q_S. Nous remarquons que Y_{G4} n'est autre que le rendement global Y_G de l'ensemble du réacteur.

En utilisant les données des expériences 109 à 112 et 301 à 306, nous pouvons noter qu'outre le nombre d'étages l de la section supérieure du réacteur, le seul facteur qui puisse affecter Y_{Gl} est la concentration C_{l+1}, dans le courant gazeux entrant sur l'étage l.

Nous avons calculé les valeurs des rendements Y_{Gl} pour l'ensemble des expériences considérées et nous leur avons associé les valeurs des concentrations C_{l+1}. Ces données sont consignées dans le tableau 14.

EXP N°	109		110		111		112		301		302		303		304		305		306	
Numéro d'étage I	C_{I+1}	Y_{GI}	C_{I+1}	Y_{GI}	C_{I+1}	Y_{GI}	C_{I+1}	Y_{GI}	C_{I+1}	Y_{GI}	C_{I+1}	Y_{GI}	C_{I+1}	Y_{GI}	C_{I+1}	Y_{GI}	C_{I+1}	Y_{GI}	C_{I+1}	Y_{GI}
1	647	61,5	710	62,7	755	61	592	66,2	30,0	66,7	112	64,3	316	70,9	1266,7	55,9	2012,5	54,7	2950,0	46,3
2	978	74,4	1038	74,5	1097	73,2	942	78,8	67,5	85,2	242	83,5	568	83,8	1691,7	67,0	2600,0	64,9	3608,3	56,1
3	1355	81,6	1400	81,1	1450	79,7	1341	85,1	157,5	93,7	480	91,7	902	89,8	2158,3	74,1	3200,0	71,5	4133,3	61,7
4	1903	87,0	1898	86	1922	84,7	1913	89,5	495	98,0	986	95,9	1500	93,7	2908,3	80,8	3962,5	77,0	4850,0	67,4

TABLEAU 14 : INFLUENCE DU NOMBRE D'ETAGES SUR LE RENDEMENT EN DESULFURATION

Nous avons tracé graphiquement sur la figure 12 les variations des rendements Y_{Gl} avec les concentrations C_{l+1}. Nous observons une diminution des rendements lorsque la concentration C_{l+1} augmente ce qui est tout à fait conforme aux observations précédentes.

En coupant ces courbes par des droites parallèles à l'axe des ordonnées, correspondant à des valeurs constantes des concentrations d'entrée du gaz sur le dernier étage de la section du réacteur considéré, nous pouvons alors discerner l'influence du nombre d'étages du réacteur, toutes les autres conditions expérimentales étant par ailleurs identiques.

Nous avons porté sur la figure 13 les valeurs des rendements Y_G ainsi déterminées en fonction du nombre d'étages N_e pour des concentrations égales à 500, 1000, 2000 et 3000 ppm. Nous constatons que comme dans tous les procédés étagés, le rendement global augmente avec le nombre d'étages mais que l'accroissement du rendement avec N_e est plus sensible pour les nombres d'étages les plus faibles.

La figure 13 laisse prévoir qu'en maintenant toutes les autres conditions identiques, on obtiendrait des rendements globaux approchant 100% en utilisant 5 étages pour des concentrations en SO_2 de 500 ou 1000 ppm dans le gaz à traiter, 6 étages pour 2000 ppm et 8 étages pour 3000 ppm.

- CONCLUSION -

Au cours de ce chapitre, nous avons essentiellement rendu compte des résultats expérimentaux que nous avons obtenus. Nous avons successivement déterminé l'influence des débits de sorbant et de gaz et de la hauteur des déverses sur le rendement global et les rendements de chaque étage en réalisant nos expériences suivant une planification factorielle 2^3, puis celles de la température et de la concentration en dioxyde dans le gaz à traiter. A partir de ces expériences, nous avons pu dégager l'influence du nombre d'étages sur le rendement global.

Nous rappelons les variations observées dans le tableau suivant :

	DEBIT DE SORBANT Q_S	DEBIT DE GAZ Q_G	HAUTEUR DE DEVERSE L	TEMPERATURE T	CONCENTRATION C_e	NOMBRE D'ETAGES N_e
RENDEMENT PARTIEL Y_1	↗	↘	↗	↗	↘	
RENDEMENT GLOBAL Y_G	↗	↘	↗	↗	↘	↗

TABLEAU 15 : INFLUENCE DES DIFFERENTS FACTEURS SUR LES RENDEMENTS

Dans ce tableau, une flèche dirigée vers le haut indique que le rendement varie comme le facteur considéré, une flèche dirigée vers le bas souligne au contraire une diminution du rendement quand on augmente la valeur de ce facteur. Enfin une double flèche signifie que le rendement est très fortement affecté par les variations du facteur.

Des rendements globaux en désulfuration atteignant 98% ont pu être mis en évidence lors de cette étude et une seule concentration en SO_2 dans l'effluent gazeux a été supérieure à la norme tolérée à Paris. Par ailleurs, les pertes de charge subies par le gaz à travers le réacteur n'ont jamais excédé 13 cm d'eau. On peut donc penser que ce procédé serait parfaitement exploitable pour le traitement éventuel de fumées. Il conviendrait cependant de vérifier que la présence de dioxyde de carbone et de vapeur d'eau dans le gaz n'altère pas trop les vitesses de réaction.

La plupart des résultats observés peuvent être expliqués d'un point de vue physico-chimique à partir du mécanisme et de la cinétique de la réaction proposés par BEST. Il semble en effet que le solide fraîchement régénéré réagisse avec le dioxyde de soufre pour former essentiellement l'oxysulfate de cuivre alors que sur les étages inférieurs du réacteur la réaction est pratiquement contrôlée par la transformation de l'oxysulfate en sulfate qui est

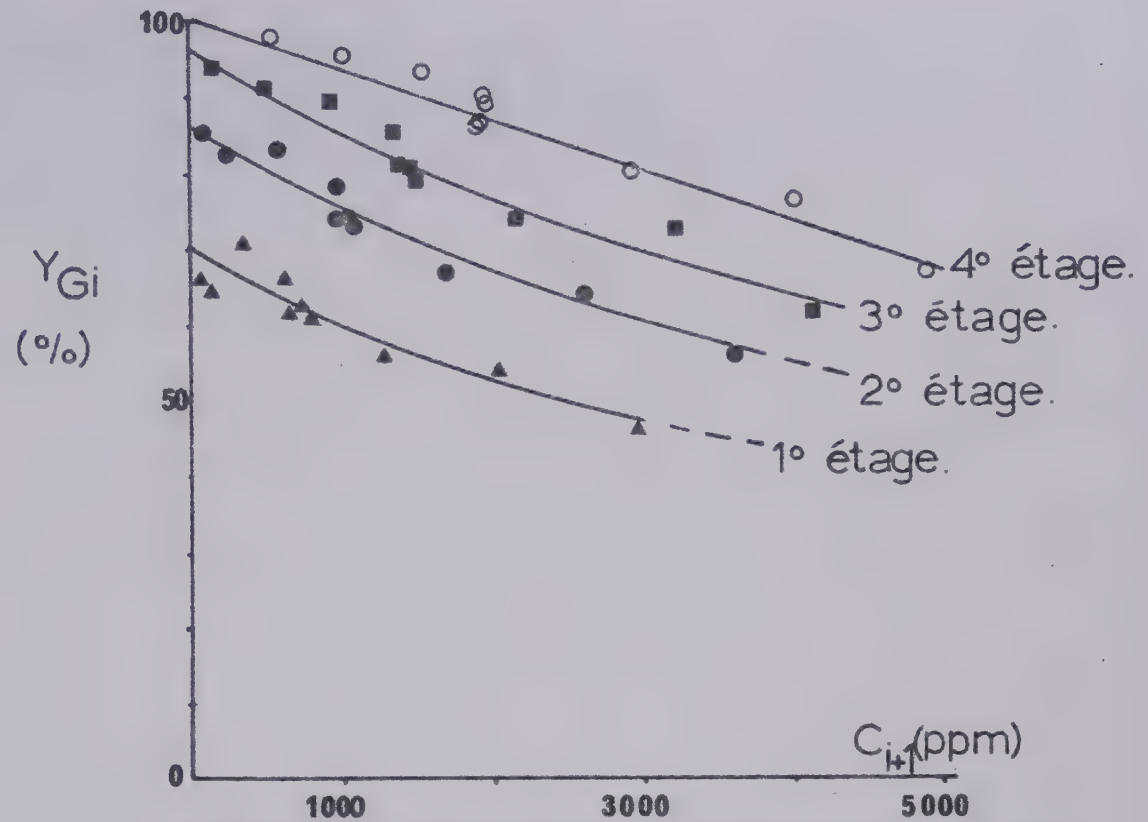


FIG.12.- Influence de la concentration sur le rendement.

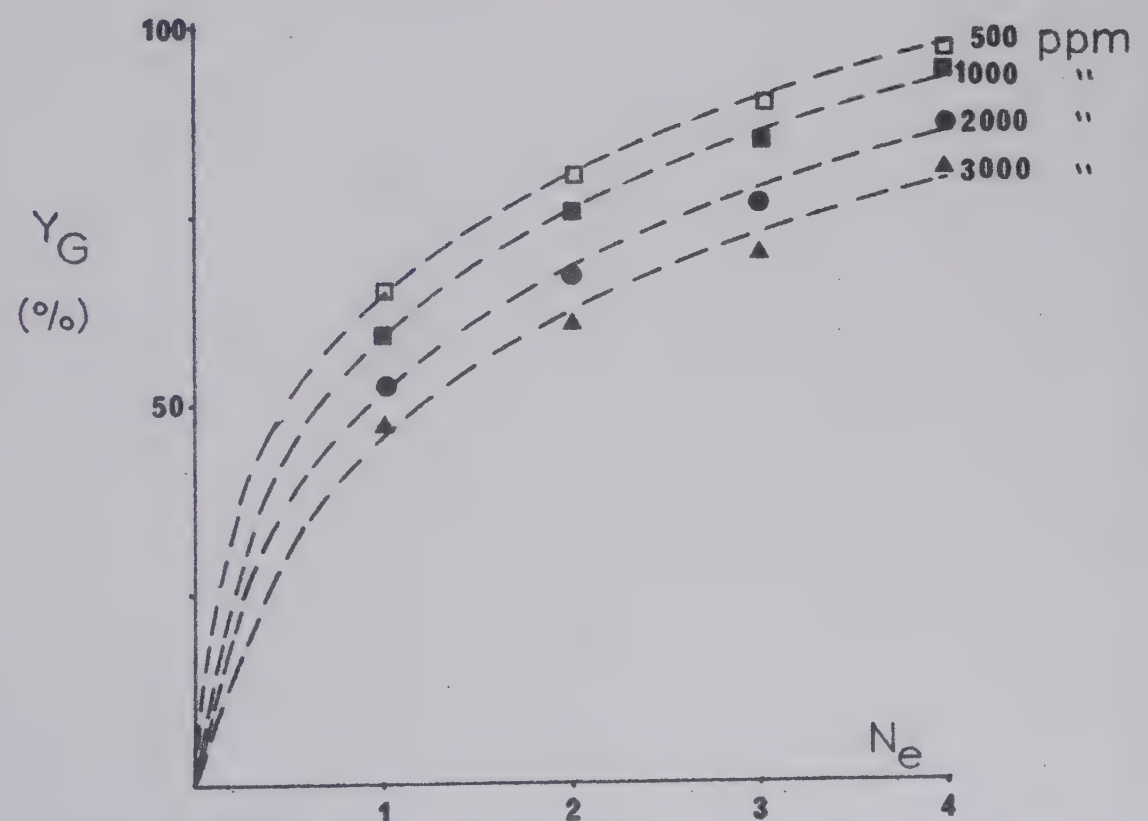


FIG.13.- Influence du nombre d'étages sur le rendement.

moins rapide que la précédente. On conçoit donc que l'augmentation du débit de gaz ou celle de la concentration en dioxyde provoque une saturation plus rapide du sorbant diminuant ainsi son activité et conduisant à une réduction des rendements.

- C H A P I T R E IV -

-- MODELES DE COMPORTEMENT DU REACTEUR --

CHAPITRE IV

MODELES DE COMPORTEMENT DU REACTEUR

I - DISTRIBUTION DU TEMPS DE SEJOUR DES PARTICULES -

I.1 Hypothèses et définitions

I.2 Bilan de population pour un appareil monoétagé

I.3 Bilan de population pour un appareil multiétagé

I.3.1 Premier étage

I.3.2 Deuxième étage

I.3.3 Généralisation des résultats à l'étage i

II - MODELES DE COMPORTEMENT DU REACTEUR -

II.1 Modèles diphasiques

II.1.1 Bilan matière sur le dioxyde de soufre

II.1.2 Concentrations des espèces solides sur le sorbant

II.1.3 Expression de la vitesse de disparition du dioxyde de soufre de la phase gazeuse

II.1.4 Calcul des concentrations en dioxyde de soufre dans le gaz quittant chaque étage

II.1.5 Calcul du diamètre des bulles et de la hauteur de couche au minimum de fluidisation

II.2 Modèles monophasiques

III - COMPARAISON DES PREVISIONS FOURNIES PAR LES MODELES AVEC LES RESULTATS EXPERIMENTAUX -

III.1 Traitement des modèles

III.2 Prévisions des modèles. Comparaison avec les rendements expérimentaux

III.3 Tests de sensibilité des modèles

III.4 Analyse des résultats

III.5 Détermination de la distribution de concentration en cuivre non sulfaté des particules de sorbant

- CONCLUSION -

La partie principale de ce chapitre sera consacrée au développement de modèles rendant compte du comportement du réacteur multiétagé que nous avons utilisé. Ces modèles reposent sur les hypothèses formulées par ORCUTT et DAVIDSON[13] relatives au bullage et au transfert de matière entre les bulles et l'émulsion dans les couches fluidisées. Cependant, nous tiendrons compte du fait que le solide circule dans le système, qu'il se transforme chimiquement et que les particules retenues à chaque instant sur un étage présentent des temps de séjour non uniformes, donc des concentrations différentes.

Afin de simplifier le développement des équations des modèles nous avons jugé préférable d'expliciter, dans une première partie, les bilans de population sur lesquels ils sont fondés.

Enfin, nous terminerons ce chapitre par une évaluation des différents modèles en nous basant d'une part sur la comparaison des prédictions qu'ils fournissent et des résultats expérimentaux que nous avons obtenus, et d'autre part sur une étude de sensibilité.

I - DISTRIBUTION DU TEMPS DE SEJOUR DES PARTICULES -

Nous avons déjà évoqué la difficulté que soulève la modélisation d'un réacteur à lit fluidisé : cette difficulté est liée en grande partie à la présence des bulles qui font de la couche un milieu macroscopiquement polyphasique. Dans le cas des réacteurs multiétagés à couches fluidisées avec circulation continue du solide s'ajoutent encore d'autres difficultés inhérentes à l'écoulement du solide et à son mélange sur les différents étages. Il en résulte une distribution des temps de séjour et par suite des concentrations des différentes espèces qui constituent les particules. Ces concentrations sont liées à l'histoire des particules, c'est-à-dire aux temps pendant lesquels elles séjournent dans les différents étages. Il est donc très important de pouvoir dénombrer les particules suivant leur histoire.

Nous allons tout d'abord effectuer les bilans de population permettant d'obtenir la distribution des temps de séjour pour un appareil monoétagé et nous généraliserons ensuite les résultats obtenus à des appareils à deux étages puis à des appareils comportant I étages.

I.1 Hypothèses et définitions

Afin de faciliter l'interprétation des bilans de population, nous allons tout d'abord présenter les hypothèses sur lesquelles nous nous sommes appuyés et définir les principales grandeurs que nous avons utilisées.

Nous supposons que :

1) le système fonctionne en régime permanent
2) les particules solides sont de taille uniforme
3) elles sont parfaitement mélangées dans chaque couche fluidisée
4) tous les étages sont géométriquement identiques et fluidisés dans les mêmes conditions.

Nous appellerons $\mathcal{N}$ le nombre de particules solides introduites dans le réacteur par unité de temps. D'après l'hypothèse 2, nous pouvons écrire :

$$\mathcal{N} = \frac{Q_S}{\frac{\pi}{6}\rho_s \, d_s^3} \qquad (46)$$

L'hypothèse 1 nous permet d'admettre que $\mathcal{N}$ représente aussi le nombre de particules qui traversent chaque étage par unité de temps.

Le temps de séjour moyen $\overline{\tau}_I$ d'une particule dans l'étage I est défini par l'équation :

$$\overline{\tau_I} = \frac{W_I}{Q_S} \qquad (47)$$

Conformément à l'hypothèse 4, ce temps de séjour moyen peut être considéré comme le même pour tous les étages. Nous le désignerons par la suite par $\overline{\tau}$.

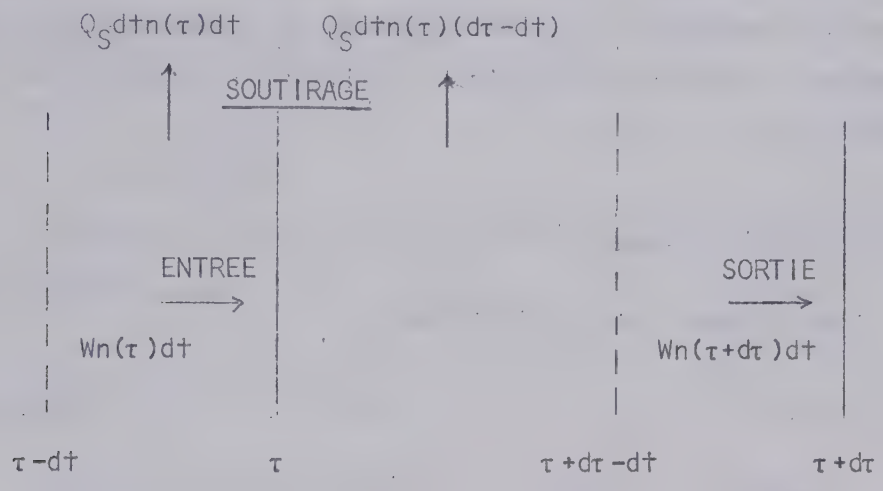
Enfin nous noterons par $dN_I(\tau)$ le nombre de particules par unité de masse de couche ayant séjourné une durée comprise entre τ et $\tau + d\tau$ dans l'étage I et par $n_I(\tau)$ la densité de population en particules ayant séjourné un temps τ dans l'étage considéré ou dans l'ensemble du réacteur.

$n_I(\tau)$ est défini par l'équation :

$$n_I(\tau) = \frac{dN_I(\tau)}{d\tau} \qquad (48)$$

I.2 Bilan de population pour un appareil monoétagé

Considérons un appareil monoétagé. Nous allons dénombrer les particules ayant séjourné une durée comprise entre τ et $\tau + d\tau$ dans l'appareil. D'après l'hypothèse 1, nous pouvons écrire que le nombre de particules de la couche appartenant au domaine $[\tau, \tau + d\tau[$ de temps de séjour est constant. En particulier, il est le même à l'instant $\tau + d\tau$ qu'à l'instant τ.



Le bilan de population exprime que le nombre net de particules de la couche pénétrant dans ce domaine entre les instants t et $t + dt$ est égal au nombre total de particules qui quittent ce domaine entre ces deux instants.

Le nombre de particules susceptibles de parvenir à un temps de séjour τ dans l'appareil entre les instants t et $t + dt$ est égal au nombre de particules présentes à l'instant t dans la couche et ayant déjà séjourné une durée comprise entre $\tau - dt$ et τ. Il est donc égal à $W\, n\, (\tau)\, dt$. Parmi ces particules un certain nombre est soutiré entre les instants t et $t + dt$. D'après l'hypothèse 3, le nombre de particules soutirées parmi ces $W\, n\, (\tau)\, dt$ particules est $Q_S\, dt\, n(\tau)\, dt$. Ainsi, on peut donc considérer que le nombre net de particules atteignant un temps de séjour τ entre les instants t et $t + dt$ est :

$$(W - Q_S\, dt)\, n(\tau)\, dt$$

Le nombre de particules quittant le domaine $\llbracket \tau,\ \tau + d\tau \llbracket$ de temps de séjour entre les instants t et $t + dt$ correspond au nombre total de particules de la couche qui, au temps t, ont séjourné entre $\tau + d\tau - dt$ et $\tau + d\tau$, soit $W\, n\, (\tau + d\tau)dt$, -une fraction de ces particules est soutirée entre les instants t et $t + dt$, les particules restantes ont séjourné une durée supérieure ou égale à $\tau + d\tau$ à l'instant $t + dt$-, augmenté du nombre de particules dont le temps de séjour à l'instant t est compris entre τ et $\tau + d\tau - dt$ qui ont été soutirées entre les instants t et $t + dt$, soit $Q_S\, dt\, n(\tau)(d\tau - dt)$. Ainsi, on peut considérer que le nombre de particules quittant le domaine $\llbracket \tau,\ \tau + d\tau \llbracket$ entre les instants t et $t + dt$ est

$$W\, n\, (\tau + d\tau)\, dt + Q_S\, n\, (\tau)\, (d\tau - dt)$$

Le bilan de population s'écrit donc

$$(W - Q_S\, dt)\, n\, (\tau)\, dt = W\, n\, (\tau + d\tau)\, dt + Q_S\, n\, (\tau)\, (d\tau - dt)\, dt \qquad (49)$$

soit encore

$$W \llbracket n\, (\tau + d\tau) - n\, (\tau) \rrbracket + Q_S\, n\, (\tau)\, d\tau = 0 \qquad (50)$$

et finalement, en utilisant l'équation (47), il vient

$$\frac{d\, n\, (\tau)}{n\, (\tau)} = \frac{d\tau}{\overline{\tau}} \qquad (51)$$

qui s'intègre en

$$n\, (\tau) = n_o\, \mathrm{EXP}\, (-\frac{\tau}{\overline{\tau}}) \qquad (52)$$

où n_o est la densité de population en particulier fraîchement introduites. Cette densité n_o peut être évaluée en exprimant le nombre total de particules présentes à chaque instant dans la couche.

Ce nombre de particules est :

$$W \int_0^{\infty} n(\tau)\, d\tau = W\, n_o\, \overline{\tau} \qquad (53)$$

Il est aussi égal à $\mathcal{N}\overline{\tau}$.

Ainsi, on a

$$n_o = \frac{\mathcal{N}}{W} \qquad (54)$$

ou encore, d'après les équations (46) et (47) :

$$n_o = \frac{6}{\pi\, \rho_s\, d_s^3\, \overline{\tau}} \qquad (55)$$

Le nombre de particules par unité de masse de couche ayant séjourné une durée comprise entre τ et $\tau + d\tau$ dans l'appareil est donc

$$dN(\tau) = \frac{\mathcal{N}}{W} \text{EXP}\left(-\frac{\tau}{\overline{\tau}}\right) d\tau \qquad (56)$$

I.3 Bilan de population pour un appareil multiétagé

I.3.1 Premier étage

La distribution de temps de séjour des particules quittant le premier étage (étage d'alimentation en solide) d'un appareil multiétagé est la même que celle correspondant à un appareil monoétagé. On peut donc écrire :

- pour la densité de population en particules ayant séjourné une durée τ_1 dans le premier étage :

$$n_1 = n_o \text{EXP}\left(-\frac{\tau_1}{\overline{\tau}}\right) \qquad (57)$$

- et pour le nombre de particules par unité de masse de couche, ayant séjourné entre τ_1 et $\tau_1 + d\tau_1$ dans le premier étage :

$$dN_1 = n_o \text{EXP}\left(-\frac{\tau_1}{\overline{\tau}}\right) d\tau_1 \qquad (58)$$

I.3.2 Deuxième étage

La densité de population en particules ayant séjourné une durée τ_2 dans

le deuxième étage est

$$n_2 = n_o \text{ EXP } (-\frac{\tau_2}{\bar{\tau}}) \qquad (59)$$

et le nombre de particules par unité de masse de couche ayant séjourné entre τ_2 et $\tau_2 + d\tau_2$ dans cet étage est

$$dN_2 = n_o \text{ EXP } (-\frac{\tau_2}{\bar{\tau}})\, d\tau_2 \qquad (60)$$

Nous devons noter cependant que ces dN_2 particules ne constituent pas un échantillon uniforme de population puisque parmi elles figurent des particules ayant résidé des durées allant de 0 à l'infini dans le premier étage.

Considérons alors parmi les dN_2 particules mentionnées dans l'équation (60) celles ayant séjourné une durée comprise entre τ_1 et $\tau_1 + d\tau_1$ dans le premier étage. Leur nombre par unité de masse de couche est d^2N_{12}. On peut définir une fraction α_{12} de densité de population pour ces particules telle que

$$d^2N_{12} = (\alpha_{12}\, n_2)\, d\tau_1\, d\tau_2 \qquad (61)$$

Nous pouvons déterminer α_{12} en effectuant un bilan de population sur le domaine de temps de séjour $\lfloor \tau_2,\ \tau_2 + d\tau_2 \rfloor$ dans le deuxième étage. Le nombre de particules du deuxième étage ayant déjà séjourné une durée comprise entre τ_1 et $\tau_1 + d\tau_1$ dans le premier étage et pénétrant dans le domaine $\lfloor \tau_2,\ \tau_2 + d\tau_2 \rfloor$ entre les instants t et t + dt est

$$(W - Q_S\, dt)\, \lfloor \alpha_{12}\, n_2\, (\tau_2) \rfloor\, dt$$

Le nombre de particules de cette famille quittant ce domaine entre les mêmes instants est

$$W \lfloor \alpha_{12}\, n_2\, (\tau_2 + d\tau_2) \rfloor dt + Q_S \lfloor \alpha_{12}\, n_2\, (\tau_2) \rfloor\, (d\tau_2 - dt)\, dt$$

Pour le fonctionnement de l'appareil en régime permanent, on peut écrire :

$$(W - Q_S\,dt)\,\left[\alpha_{12}\,n_2\,(\tau_2)\right]\,dt = W\left[\alpha_{12}\,n_2\,(\tau_2 + d\tau_2)\right]\,dt$$

$$+ Q_S\left[\alpha_{12}\,n_2\,(\tau_2)\right]\,(d\tau_2 - dt)\,dt \qquad (62)$$

soit

$$\frac{d\,(\alpha_{12}\,n_2)}{d\tau_2} + \frac{\alpha_{12}\,n_2}{\bar{\tau}} = 0 \qquad (63)$$

Cette équation s'intègre en

$$\alpha_{12}\,n_2 = (\alpha_{12}\,n_2)_o\ \mathrm{EXP}\ (-\frac{\tau_2}{\bar{\tau}}) \qquad (64)$$

La constante $(\alpha_{12}\,n_2)_o$ peut être déterminée en exprimant que le nombre total de particules ayant séjourné une durée comprise entre τ_1 et $\tau_1 + d\tau_1$ dans le premier étage est le même à l'entrée et à la sortie du deuxième étage pendant le temps dt. On a alors

$$Q_S\,dN_1\,dt = Q_S\left[\int_o^\infty (\alpha_{12}\,n_2)\,d\tau_2\right]\,d\tau_1\,dt \qquad (65)$$

soit encore

$$n_o\ \mathrm{EXP}\ (-\frac{\tau_1}{\bar{\tau}}) = \bar{\tau}\,(\alpha_{12}\,n_2)_o \qquad (66)$$

d'où l'on tire

$$(\alpha_{12}\,n_2)_o = \frac{n_o}{\bar{\tau}}\ \mathrm{EXP}\ (-\frac{\tau_1}{\bar{\tau}}) \qquad (67)$$

La fraction de densité de particules ayant séjourné des durées τ_1 dans le premier étage et τ_2 dans le deuxième étage est donc

$$\alpha_{12}\,n_2 = \frac{n_o}{\bar{\tau}}\ \mathrm{EXP}\ (-\frac{\tau_1 + \tau_2}{\bar{\tau}}) \qquad (68)$$

En comparant les équations (59) et (68), on tire

$$\alpha_{12} = \frac{1}{\bar{\tau}} \text{ EXP } (-\frac{\tau_1}{\bar{\tau}}) \qquad (69)$$

Nous constatons que cette fraction α_{12} ne dépend pas du domaine $\left[\tau_2, \tau_2 + d\tau_2\right[$ de temps de séjour, mais seulement de l'histoire des particules considérées.

Examinons maintenant la distribution de temps de séjour total des particules quittant le deuxième étage de l'appareil. Il s'agit donc de dénombrer les particules qui ont séjourné une durée totale comprise entre τ et $\tau + d\tau$ dans l'ensemble des deux premiers étages. Ce dénombrement peut être effectué à partir de l'équation (68). Il faut faire varier τ_2 entre 0 et τ et sommer toutes les fractions de population de particules ayant séjourné une durée comprise entre $\tau - \tau_2 - d\tau_2$ et $\tau - \tau_2$ dans le premier étage. On peut alors écrire que

$$n_2^{\dagger} = \frac{dN_2^{\dagger}}{d\tau} = \int_0^{\tau} \frac{n_o}{\bar{\tau}} \text{ EXP } (-\frac{\tau}{\bar{\tau}}) \, d\tau_2 \qquad (70)$$

et par suite

$$n_2^{\dagger} = \frac{dN_2^{\dagger}}{d\tau} = n_o \frac{\tau}{\bar{\tau}} \text{ EXP } (-\frac{\tau}{\bar{\tau}}) \qquad (71)$$

Ce résultat peut aussi être établi en effectuant le bilan de population des particules présentes à chaque instant dans le deuxième étage et dont le temps de séjour total dans l'ensemble des deux premiers étages est compris entre τ et $\tau + d\tau$. Ce bilan est développé dans le paragraphe 1 de l'annexe III.

I.3.3 Généralisation des résultats à l'étage i

La densité de population en particules ayant séjourné une durée τ_i dans l'étage i de l'appareil est

$$n_i = n_o \text{ EXP } (-\frac{\tau_i}{\bar{\tau}}) \qquad (72)$$

et le nombre de particules par unité de masse de couche ayant séjourné entre

τ_l et $\tau_l + d\tau_l$ dans cet étage est

$$dN_l = n_o \text{ EXP } (-\frac{\tau_l}{\bar{\tau}}) \, d\tau_l \tag{73}$$

Parmi ces particules, la fraction $\alpha_{l-1,l}$ de densité de population de celles ayant auparavant séjourné une durée τ_{l-1} dans l'étage l-1 est

$$\alpha_{l-1,l} = \frac{1}{\bar{\tau}} \text{ EXP } (-\frac{\tau_{l-1}}{\bar{\tau}}) \tag{74}$$

La densité de population de particules ayant séjourné une durée τ_{l-1} dans l'étage l-1 et τ_l dans l'étage l est donc

$$\alpha_{l-1,l} \, n_l = \frac{n_o}{\bar{\tau}} \text{ EXP } (-\frac{\tau_{l-1} + \tau_l}{\bar{\tau}}) \tag{75}$$

Parmi les particules possédant cette caractéristique, la fraction $\alpha_{l-2,l-1,l}$ de celle ayant séjourné une durée τ_{l-2} dans l'étage l-2 est telle que

$$\alpha_{l-2,l-1,l} = \alpha_{l-2,l-1} \cdot \alpha_{l-1,l} \tag{76}$$

soit

$$\alpha_{l-2,l-1,l} = \frac{1}{\bar{\tau}^2} \text{ EXP } (-\frac{\tau_{l-2} + \tau_{l-1}}{\bar{\tau}}) \tag{77}$$

En raisonnant par récurrence, on peut établir que la fraction de densité des particules ayant séjourné τ_1 dans le premier étage, τ_2 dans le deuxième étage ..... τ_{l-1} dans l'étage l-1 parmi celles ayant séjourné τ_l dans l'étage l est

$$a \quad \alpha_{12\cdots l-1,l} = \frac{1}{\bar{\tau}^{l-1}} \text{ EXP } (-\frac{\tau_1 + \tau_2 + \ldots + \tau_{l-2} + \tau_{l-1}}{\bar{\tau}}) \tag{78}$$

et la densité correspondante de population de ces particules répondant à ces caractéristiques est

$$\alpha_{12\ldots l-1,l} \, n_l = \frac{n_o}{\bar{\tau}^{l-1}} \text{ EXP } (-\frac{1}{\bar{\tau}} \sum_{j=1}^{l} \tau_j) \tag{79}$$

Quant à la distribution de temps de séjour total des particules quittant le ième étage de l'appareil, elle a été déterminée par un bilan de population effectué sur ce ième étage pour le domaine de temps de séjour $[\tau, \tau + d\tau[$. Ce calcul est développé dans l'annexe III. Le résultat est le suivant :

$$n_i^+ = \frac{n_o \, \tau^{i-1}}{(i-1) ! \, \bar{\tau}^{i-1}} \; EXP \; (-\frac{\tau}{\bar{\tau}}) \qquad (80)$$

Nous avons résumé dans le tableau 16 les principaux résultats relatifs aux distributions des temps de séjour dans le réacteur muni de quatre étages.

I - DENSITE DE POPULATION EN PARTICULES AYANT SEJOURNE UN TEMPS τ_1 DANS L'ETAGE 1 DU REACTEUR -

1er étage : $n_1 = n_o \; EXP \; (-\frac{\tau_1}{\bar{\tau}}) = \frac{dN_1}{d\tau_1}$

2è étage : $n_2 = n_o \; EXP \; (-\frac{\tau_2}{\bar{\tau}}) = \frac{dN_2}{d\tau_2}$

3è étage : $n_3 = n_o \; EXP \; (-\frac{\tau_3}{\bar{\tau}}) = \frac{dN_3}{d\tau_3}$

4è étage : $n_4 = n_o \; EXP \; (-\frac{\tau_4}{\bar{\tau}}) = \frac{dN_4}{d\tau_4}$

II - DENSITE DE POPULATION EN PARTICULES AYANT SEJOURNE UN TEMPS τ_1 AU 1e ETAGE, UN TEMPS τ_2 AU 2e ETAGE, ..., UN TEMPS τ_i AU ième ETAGE DU REACTEUR -

1er étage : $n_1 = n_o \; EXP \; (-\frac{\tau_1}{\bar{\tau}}) = \frac{dN_1}{d\tau_1}$

2e étage : $\alpha_{12} \, n_2 = \frac{n_o}{\bar{\tau}} \; EXP \; (-\frac{\tau_1 + \tau_2}{\bar{\tau}}) = \frac{d^2N_{12}}{d\tau_1 d\tau_2}$

3e étage : $\alpha_{123} \, n_3 = \frac{n_o}{\bar{\tau}^2} \; EXP \; (-\frac{\tau_1 + \tau_2 + \tau_3}{\bar{\tau}}) = \frac{d^3N_{123}}{d\tau_1 d\tau_2 d\tau_3}$

4e étage : $\alpha_{1234} \, n_4 = \frac{n_o}{\bar{\tau}^3} \; EXP \; (-\frac{\tau_1 + \tau_2 + \tau_3 + \tau_4}{\bar{\tau}}) = \frac{d^4N_{1234}}{d\tau_1 d\tau_2 d\tau_3 d\tau_4}$

TABLEAU 16 : EQUATIONS DE LA DISTRIBUTION DES TEMPS DE SEJOUR DES PARTICULES DE SORBANT DANS LE REACTEUR MUNI DE QUATRE ETAGES

II - MODELE DE COMPORTEMENT DU REACTEUR -

Comme nous l'avons indiqué dans le premier chapitre, nous avons choisi de développer des modèles diphasiques traduisant le comportement du réacteur multiétagé, en les basant sur ceux d'ORCUTT et DAVIDSON[13]. Ce choix est fondé sur les résultats obtenus par BARRETEAU et coll.[30], dans un réacteur monoétagé. Cependant, nous avons aussi décidé d'examiner des modèles monophasiques.

II.1 Modèles diphasiques

II.1.1 Bilan matière sur le dioxyde de soufre

Nous supposerons que la circulation continue du solide à travers chaque étage n'affecte pas le comportement hydrodynamique de la couche et que tous les étages sont géométriquement identiques et fluidisés dans les mêmes conditions. Considérons alors l'étage i du réacteur.

Suivant les hypothèses formulées par ORCUTT et DAVIDSON nous admettons que l'excès de gaz par rapport au minimum requis pour la fluidisation traverse la couche sous forme de bulles, que les bulles sont sphériques, ont un diamètre constant D_B, sont vides de particules et uniformément distribuées dans la couche.

Soit N_B le nombre de bulles par unité de volume de couche. Un bilan de continuité permet d'établir facilement que

$$N_B V_B U_B = U - U_{mf} \qquad (81)$$

où V_B est le volume d'une bulle
et U_B sa vitesse d'ascension :

$$U_B = (U - U_{mf}) + 0{,}711 \ (g D_B)^{1/2} \qquad (82)$$

De même, nous pouvons considérer que l'expansion de la couche au-delà de la hauteur au minimum de fluidisation est dûe uniquement à la présence des bulles. Ainsi, on peut écrire que

$$N_B V_B H = H - H_{mf} \qquad (83)$$

Au cours de leur ascension les bulles échangent du gaz avec l'émulsion. Le flux net échangé résulte de la combinaison d'un flux de gaz circulant à travers chaque bulle et d'un flux de transfert diffusionnel à l'interface bulle-émulsion. Ce flux net est

$$Q = \left[\frac{3}{4} U_{mf} + 0{,}975\, D^{1/2} (g\, D_B)^{1/4} \right] \pi D_B^2 \qquad (84)$$

où D est la diffusivité du réactif dans la phase gazeuse.

En supposant que le gaz dans chaque bulle est parfaitement mélangé, le bilan matière effectué sur l'ensemble des bulles présentes à chaque instant entre deux sections droites de la couche situées à des distances respectives z et z + dz du distributeur s'écrit :

$$N_B\, Q \left[C_{pl} - C_{bl} \right] = (U - U_{mf}) \frac{dC_{bl}}{dz} \qquad (85)$$

où C_{pl} et C_{bl} sont respectivement les concentrations en dioxyde de soufre dans le gaz de l'émulsion et celui des bulles au niveau z de la couche.

L'écriture d'un bilan matière sur le gaz de l'émulsion dépend de l'hypothèse choisie pour rendre compte du comportement hydrodynamique de cette phase.

Si l'on admet le gaz bien mélangé dans l'émulsion (figure 14) nous devons écrire un bilan global sur cette phase :

$$U_{mf} (C_{l+1} - C_{pl}) = N_B\, Q \int_o^H (C_{pl} - C_{bl})\, dz + (1 - N_B\, V_B)\, Hr_l \qquad (86)$$

où C_{l+1} est la concentration en SO_2 du gaz arrivant sur l'étage l et
r_l la vitesse de disparition du dioxyde de soufre.

Notons que si C_{bl} est une fonction du niveau z considéré dans la couche, au contraire C_{pl} est uniforme dans toute l'émulsion.

Dans l'hypothèse d'écoulement piston du gaz à travers l'émulsion (figure 15) le bilan effectué entre deux sections droites aux niveaux z et z + dz s'écrit de la manière suivante :

$$U_{mf} \frac{dC_{pl}}{dz} = N_B\, Q\, (C_{bl} - C_{pl}) - (1 - N_B\, V_B)\, r_l\, dz \qquad (87)$$

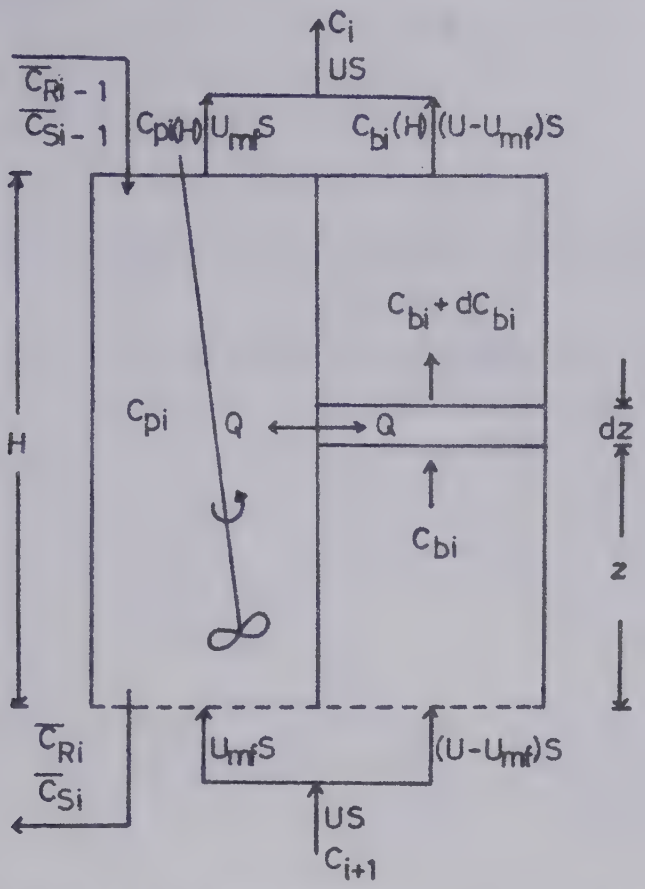


FIG.14.- Modèle diphasique. (MDMPE).

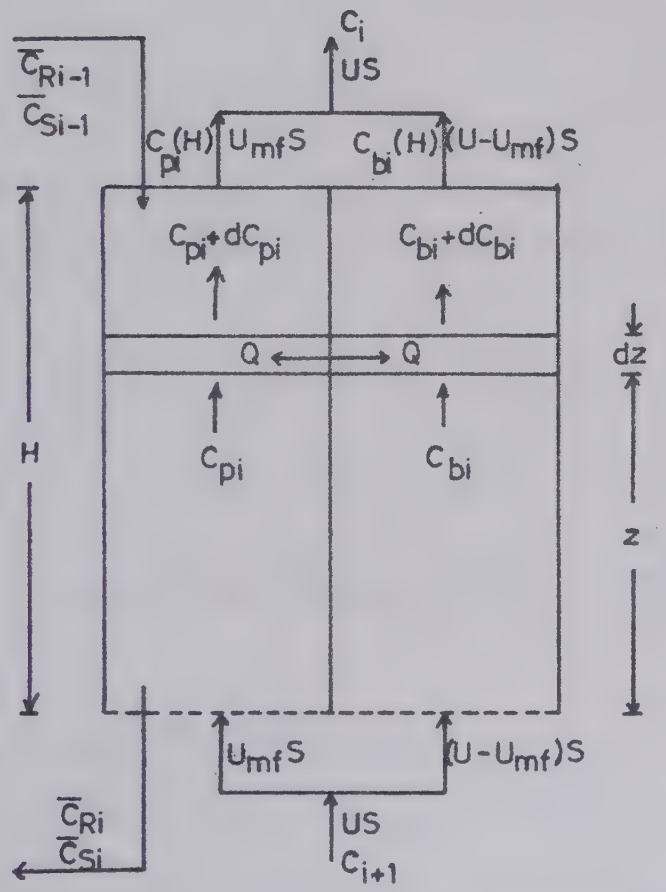


FIG.15.- Modèle diphasique. (MDEPE).

Dans cette équation C_{pi} et r_i sont des fonctions du niveau z considéré.

II.1.2 Concentrations des espèces solides sur le sorbant

Suivant le mécanisme réactionnel proposé par BEST [6], désignons par R et par S respectivement l'oxyde de cuivre (CuO, CuO) et l'oxysulfate de cuivre (CuO, $CuSO_4$) dans le sorbant. Appelons C_R et C_S leurs concentrations. Ces concentrations ne sont pas les mêmes pour toutes les particules. Elles dépendent de l'histoire de chaque particule que l'on peut traduire par leur temps de résidence dans les différents étages surmontant l'étage I.

L'évolution des concentrations C_R et C_S lors du séjour dans l'étage I d'une particule ayant séjourné préalablement des durées $\tau_1, \tau_2, \ldots, \tau_{I-1}$ dans les étages 1, 2,...,I-1 peut être déterminée en intégrant les équations de vitesse :

$$\frac{dC_{RI}}{dt} = - k_1 C_{RI} C_{pI} \tag{88}$$

et

$$\frac{dC_{SI}}{dt} = (k_1 C_{RI} - k_2 C_{SI}) C_{pI} \tag{89}$$

entre les instants $t = 0$ et τ_I.

Les conditions limites permettant d'intégrer ces équations sont les suivantes :

$$t = 0, \quad C_{RIo} = C_{RI-1}(\tau_1, \tau_2, \ldots, \tau_{I-1}) \tag{90a}$$

$$C_{SIo} = C_{SI-1}(\tau_1, \tau_2, \ldots, \tau_{I-1}) \tag{90b}$$

si l'on admet le mélange parfait du gaz traversant l'émulsion la concentration C_{RI} est alors :

$$C_{RI} = C_{RIo} \exp(- k_1 C_{pi} \tau_I) \tag{91}$$

et si de plus la concentration C_{Ro} en oxyde de cuivre est uniforme pour toutes les particules introduites dans le réacteur, il vient :

$$C_{Ri} = C_{Ro} \text{ EXP } (- k_1 \sum_{j=1}^{i} C_{pj} \tau_j) \qquad (92)$$

Par ailleurs, en divisant membre à membre les équations (89) et (88) on obtient l'équation

$$\frac{dC_{Si}}{dC_{Ri}} = \frac{k_2}{k_1} \frac{C_{Si}}{C_{Ri}} - 1 \qquad (93)$$

compte tenu des conditions limites (90a) et (90b), l'équation (93) s'intègre en

$$C_{Si} = \frac{k_1 C_{Ri}}{k_2 - k_1} \left[1 - \left(\frac{C_{Ri}}{C_{Rio}}\right)^{\frac{k_2 - k_1}{k_2}} \left(1 - \frac{k_2 - k_1}{k_1} \frac{C_{Sio}}{CR_{io}}\right) \right] \qquad (94)$$

ou encore, en supposant que tout l'oxygène combiné avec le cuivre sur le sorbant introduit dans le réacteur se trouve à l'état d'oxyde de cuivre (CuO, CuO), donc que $C_{So} = 0$,

$$C_{Si} = \frac{k_1 C_{Ro}}{k_2 - k_1} \left[\text{EXP } (- k_1 \sum_{j=1}^{i} C_{pj} \tau_j) - \text{EXP } (- k_2 \sum_{j=1}^{i} C_{pj} \tau_j) \right] \qquad (95)$$

Dans l'hypothèse où l'on considère <u>l'écoulement piston du gaz dans l'émulsion</u>, la concentration C_{pi} en dioxyde de soufre évolue à travers la couche. Toutefois, les particules de sorbant étant bien mélangées, elles ont une égale probabilité de se trouver à chaque instant au contact d'un élément de volume de fluide dont la concentration C_{pi} est comprise entre C_{i+1} et $C_{pi}(H)$. Dans ces conditions, il est équivalent de dire qu'à chaque instant, toutes les particules de la couche se trouvent en contact avec un gaz de concentration moyenne $\overline{C_{pi}}$ définie par

$$\overline{C_{pi}} = \frac{1}{H} \int_o^H C_{pi} \, dz \qquad (96)$$

Ainsi, à cette restriction près les équations développées dans l'hypothèse de mélange parfait du gaz dans l'émulsion restent valables dans le cas

où le gaz traverse cette phase en écoulement piston. Nous avons donc

$$C_{Ri} = C_{Ro} \text{ EXP } (- k_1 \sum_{j=1}^{i} \overline{C_{pj}}\ \tau_j) \qquad (97)$$

et

$$C_{Si} = \frac{k_1 C_{Ro}}{k_2 - k_1} \left[\text{EXP } (- k_1 \sum_{j=1}^{i} \overline{C_{pj}}\ \tau_j) - \text{EXP } (- k_2 \sum_{j=1}^{i} \overline{C_{pj}}\ \tau_j) \right] \qquad (98)$$

II.1.3 Expression de la vitesse de disparition du dioxyde de soufre de la phase gazeuse

D'après l'hypothèse relative à l'état de mélange des particules de sorbant dans chaque étage, nous pouvons considérer qu'à chaque instant un élément quelconque de volume de gaz de l'émulsion possède une probabilité égale de se trouver en contact avec toutes les particules solides présentes dans l'étage. Nous pouvons traduire ce fait en considérant qu'en tout point de l'émulsion, le gaz se trouve en contact avec des particules dont les concentrations $\overline{C_R}$ et $\overline{C_S}$ sont les moyennes des concentrations en oxyde et en oxysulfate de cuivre pour l'ensemble des particules de la couche.

D'après l'équation (79), le nombre de particules de l'étage i ayant séjourné des durées successives comprises respectivement entre $\tau_1 + d\tau_1$, $\tau_2 + d\tau_2, \ldots, \tau_i + d\tau_i$ dans les étages 1, 2,..., i est

$$W\alpha_{12..i}\, n_i\, d\tau_1\, d\tau_2 \ldots d\tau_i = W \frac{n_o}{\bar{\tau}^i - 1} \text{ EXP } (- \frac{1}{\bar{\tau}} \sum_{j=1}^{i} \tau_j)\, d\tau_1\, d\tau_2 \ldots d\tau_i \qquad (99)$$

Ces particules possèdent des concentrations C_{Ri} et C_{Si} en oxyde et oxysulfate de cuivre.

Le nombre de particules contenues dans l'étage i est

$$N\bar{\tau} = n_o W \bar{\tau} \qquad (100)$$

On a ainsi

$$\overline{C_{Ri}} = \frac{\int_{\tau_1=0}^{\infty} \int_{\tau_2=0}^{\infty} \cdots \int_{\tau_i=0}^{\infty} W \alpha_{12..i}\, n_i\, C_{Ri}\, d\tau_1\, d\tau_2 \ldots d\tau_i}{n_o\, W\, \bar{\tau}} \qquad (101)$$

soit encore, si le gaz est bien mélangé dans l'émulsion

$$\overline{C_{RI}} = \frac{1}{\overline{\tau}^I} \int_{\tau_1=0}^{\infty} \int_{\tau_2=0}^{\infty} \cdots \int_{\tau_I=0}^{\infty} \text{EXP}\left(-\frac{1}{\tau} \sum_{j=1}^{I} \tau_j\right) C_{Ro}\, \text{EXP}\left(-k_1 \sum_{j=1}^{I} C_{pj}\, \tau_j\right) d\tau_1 d\tau_2 \cdots d\tau_I \tag{102}$$

d'où

$$\overline{C_{RI}} = \frac{C_{Ro}}{\prod_{j=1}^{I} (1 + k_1\, C_{pj}\, \overline{\tau})} \tag{103}$$

et si le gaz traverse l'émulsion en écoulement piston

$$\overline{C_{RI}} = \frac{C_{Ro}}{\prod_{j=1}^{I} (1 + k_1\, \overline{C_{pj}}\, \overline{\tau})} \tag{104}$$

De même,

$$\overline{C_{SI}} = \frac{\int_{\tau_1=0}^{\infty} \int_{\tau_2=0}^{\infty} \cdots \int_{\tau_I=0}^{\infty} W\, \alpha_{12..I}\, n_I\, C_{SI}\, d\tau_1\, d\tau_2 \cdots d\tau_I}{n_o\, W\, \overline{\tau}} \tag{105}$$

si le gaz de l'émulsion est bien mélangé,

$$\overline{C_{SI}} = \frac{1}{\overline{\tau}^I} \int_{\tau_1=0}^{\infty} \int_{\tau_2=0}^{\infty} \cdots \int_{\tau_I=0}^{\infty} \text{EXP}\left(-\frac{1}{\tau} \sum_{j=1}^{I} \tau_j\right) \frac{k_1 C_{Ro}}{k_2 - k_1} \left[\exp\left(-k_1 \sum_{j=1}^{I} C_{pj}\, \tau_j\right) - \text{EXP}\left(-k_2 \sum_{j=1}^{I} C_{pj}\, \tau_j\right) \right] d\tau_1\, d\tau_2 \cdots d\tau_I \tag{106}$$

soit

$$\overline{C_{SI}} = \frac{k_1 C_{Ro}}{k_2 - k_1} \left[\frac{1}{\prod_{j=1}^{I} (1 + k_1\, C_{pj}\, \overline{\tau})} - \frac{1}{\prod_{j=1}^{I} (1 + k_2\, C_{pj}\, \overline{\tau})} \right] \tag{107}$$

et si le gaz circule à travers l'émulsion en écoulement piston

$$\overline{C_{SI}} = \frac{k_1 C_{Ro}}{k_2 - k_1} \left[\frac{1}{\prod_{j=1}^{I} (1 + k_1\, \overline{C_{pj}}\, \overline{\tau})} - \frac{1}{\prod_{j=1}^{I} (1 + k_2\, \overline{C_{pj}}\, \overline{\tau})} \right] \tag{108}$$

La vitesse r_i de disparition du dioxyde de soufre dans l'étage i est donc égale à

$$r_i = C_{pi} (k_1 \overline{C_{Ri}} + k_2 \overline{C_{Si}}) \qquad (109)$$

II.1.4 Calcul des concentrations en dioxyde de soufre dans le gaz quittant chaque étage

La vitesse de disparition du dioxyde de soufre dans la phase gazeuse dans l'étage i apparait dans l'équation (109) comme le produit de la concentration en SO_2 par un terme constant $k_1 \overline{C_{Ri}} + k_2 \overline{C_{Si}}$ dont la valeur ne dépend que de l'étage i considéré. On peut donc admettre que sur chaque étage, cette vitesse est globalement du premier ordre.

ORCUTT et DAVIDSON ont résolu les équations de bilans de leurs modèles dans le cas de réactions du premier ordre. Nous pouvons donc retenir les solutions qu'ils ont proposées. Ainsi, si le gaz de l'émulsion est bien mélangé, nous obtenons :

- pour la concentration en SO_2 dans le gaz quittant l'émulsion

$$C_{pi} = \frac{C_{i+1} (1 - \beta e^{-X})}{1 - \beta e^{-X} + \frac{H_{mf}}{U} (k_1 \overline{C_{Ri}} + k_2 \overline{C_{Si}})} \qquad (110)$$

- pour celle dans les bulles arrivant à la surface de la couche

$$C_{bi} (H) = C_{pi} + (C_{i+1} - C_{pi}) e^{-X} \qquad (111)$$

- et pour la concentration moyenne du gaz quittant l'étage i

$$C_i = \beta C_{bi} (H) + (1 - \beta) C_{pi} \qquad (112)$$

où β et x sont respectivement définis par les équations (6) et (7) que nous rappelons ci-dessous :

$$\beta = 1 - U_{mf}/U \qquad (6)$$

et

et

$$X = QH/U_B V_B \qquad (7)$$

De même, si le gaz dans l'émulsion circule en écoulement piston, nous pouvons écrire

- pour la concentration en SO_2 du gaz quittant l'émulsion

$$C_{pi}(H) = \frac{C_{i+1}}{m_{1i} - m_{2i}} \left[m_{1i} \left(1 + \frac{H}{X} m_{2i}\right) e^{m_{2i}H} - m_{2i} \left(1 + \frac{H}{X} m_{1i}\right) e^{m_{1i}H} \right] \qquad (113)$$

- pour la concentration dans les bulles à la surface de la couche

$$C_{bi}(H) = \frac{C_{i+1}}{m_{1i} - m_{2i}} \left[m_{1i}\, e^{m_{2i}H} - m_{2i}\, e^{m_{1i}H} \right] \qquad (114)$$

- et pour la concentration moyenne du gaz quittant l'étage i

$$C_i = \beta C_{bi}(H) + (1 - \beta) C_{pi}(H) \qquad (115)$$

où m_{1i} et m_{2i} sont respectivement définis par

$$m_{1i} = -\frac{1}{2} \frac{X + k'_i}{H(1-\beta)} + \frac{1}{2} \left[\left(\frac{X + k'_i}{H(1-\beta)}\right)^2 - 4 \frac{k'_i X}{H^2(1-\beta)} \right]^{1/2} \qquad (116a)$$

et

$$m_{2i} = -\frac{1}{2} \frac{X + k'_i}{H(1-\beta)} - \frac{1}{2} \left[\left(\frac{X + k'_i}{H(1-\beta)}\right)^2 - 4 \frac{k'_i X}{H^2(1-\beta)} \right]^{1/2} \qquad (116b)$$

avec

$$k'_i = \frac{(k_1 \overline{C_{Ri}} + k_2 \overline{C_{Si}})\, H_{mf}}{U} \qquad (117)$$

Notons que la concentration moyenne $\overline{C_{pi}}$ du gaz dans l'émulsion dont la valeur est nécessaire pour pouvoir exprimer $\overline{C_{Ri}}$ et $\overline{C_{Si}}$ est égale à

$$\overline{C_{pi}} = \frac{1}{H} \frac{C_{i+1}}{m_{1i} - m_{2i}} \left[\frac{m_{1i}}{m_{2i}} \left(1 + \frac{H}{X} m_{2i}\right) \left(e^{m_{2i}H} - 1\right) - \frac{m_{2i}}{m_{1i}} \left(1 + \frac{H}{X} m_{1i}\right) \left(e^{m_{1i}H} - 1\right) \right] \qquad (118)$$

et que la concentration C_5 en dioxyde de soufre à l'entrée du quatrième étage est la concentration C_e dans le gaz à traiter.

L'ensemble des équations des deux modèles pour les quatre étages du réacteur est explicité dans les tableaux 17a et 17b. Pour établir ces équations, nous avons admis que la concentration en oxyde de cuivre C_{Ro} sur les particules introduites dans le réacteur est homogène.

II.1.5 Calcul du diamètre des bulles et de la hauteur de couche au minimum de fluidisation

Il existe de nombreuses relations dans la bibliographie[11,28,29] pour calculer le diamètre des bulles dans une couche fluidisée. Parmi ces relations, nous avons choisi d'utiliser celle de MORI et WEN[28] qui a été établie à partir de l'analyse d'un grand nombre de résultats provenant de sources différentes :

$$\frac{D_{max} - D_B(z)}{D_{max} - D_{Bo}} = \text{EXP}\left(-\frac{0,3\,z}{D_T}\right) \qquad (119)$$

Dans cette équation, D_{max} est le diamètre maximal d'une bulle en supposant une coalescence totale :

$$D_{max} = 0,652\ \left[A\,(U - U_{mf})\right]^{0,40} \qquad (120)$$

D_{Bo} est le diamètre des bulles nouvellement formées au niveau du distributeur. La relation proposée par MIWA[28] permet d'évaluer ce diamètre.

$$D_{Bo} = 0,347\ \left[A\,(U - U_{mf})/n_d\right]^{0,40} \qquad (121)$$

où n_d est le nombre de trous au distributeur.

Enfin, D_T est le diamètre du réacteur.

Le diamètre moyen des bulles dans chaque étage peut être déterminé par l'équation :

$$D_B = \frac{1}{H}\int_o^H D_B(z)\,dz \qquad (122)$$

a) Mélange parfait (MDMPE)

1er ETAGE

$$C_{b1}(H) = C_{p1} + (C_2 - C_{p1})e^{-x}$$

$$C_{p1} = \frac{C_2\,(1 - \beta\, e^{-x})}{1 - \beta\, e^{-x} + \frac{H_{mf}}{U}\,(k_1\,\overline{C_{R1}} + k_2\,\overline{C_{S1}})}$$

$$C_1 = C_{b1}(H) + (1 - \beta)\,C_{p1}$$

$$\overline{C_{R1}} = \frac{C_{Ro}}{1 + k_1\,C_{p1}\,\bar{\tau}}$$

$$\overline{C_{S1}} = \frac{k_1 C_{Ro}}{k_2 - k_1}\left[\frac{1}{1 + k_1\,C_{p1}\,\bar{\tau}} - \frac{1}{1 + k_2\,C_{p1}\,\bar{\tau}}\right]$$

2è ETAGE

$$C_{b2}(H) = C_{p2} + (C_3 - C_{p2})e^{-x}$$

$$C_{p2} = \frac{C_3\,(1 - \beta\, e^{-x})}{1 - \beta\, e^{-x} + \frac{H_{mf}}{U}\,(k_1\,\overline{C_{R2}} + k_2\,\overline{C_{S2}})}$$

$$C_2 = \beta\, C_{b2}(H) + (1 - \beta)\,C_{p2}$$

$$\overline{C_{R2}} = \frac{C_{Ro}}{(1 + k_1\,C_{p1}\,\bar{\tau})(1 + k_1\,C_{p2}\,\bar{\tau})}$$

$$\overline{C_{S2}} = \frac{k_1 C_{Ro}}{k_2 - k_1}\left[\frac{1}{(1+k_1 C_{p1}\,\bar{\tau})(1+k_1 C_{p2}\,\bar{\tau})} - \frac{1}{(1+k_2 C_{p1}\,\bar{\tau})(1+k_2 C_{p2}\,\bar{\tau})}\right]$$

3è ETAGE

$$C_{b3}(H) = C_{p3} + (C_4 - C_{p3})e^{-x}$$

$$C_{p3} = \frac{C_4\,(1 - \beta\, e^{-x})}{1 - \beta\, e^{-x} + \frac{H_{mf}}{U}\,(k_1\,\overline{C_{R3}} + k_2\,\overline{C_{S3}})}$$

$$C_3 = \beta\, C_{b3}(H) + (1 - \beta)\,C_{p3}$$

$$\overline{C_{R3}} = \frac{C_{Ro}}{(1 + k_1\,C_{p1}\,\bar{\tau})(1 + k_1\,C_{p2}\,\bar{\tau})(1 + k_1\,C_{p3}\,\bar{\tau})}$$

$$\overline{C_{S3}} = \frac{k_1 C_{Ro}}{k_2 - k_1}\left[\frac{1}{(1 + k_1\,C_{p1}\,\bar{\tau})(1 + k_1\,C_{p2}\,\bar{\tau})(1 + k_1\,C_{p3}\,\bar{\tau})} - \frac{1}{(1 + k_2\,C_{p1}\,\bar{\tau})(1 + k_2\,C_{p2}\,\bar{\tau})(1 + k_2\,C_{p3}\,\bar{\tau})}\right]$$

4è ETAGE

$$C_{b4}(H) = C_{p4} + (C_e - C_{p4})\,e^{-x}$$

$$C_{p4} = \frac{C_e\,(1 - \beta\, e^{-x}}{1 - \beta\, e^{-x} + \frac{H_{mf}}{U}\,(k_1\,\overline{C_{R4}} + k_2\,\overline{C_{S4}})}$$

$$C_4 = \beta\, C_{b4}(H) + (1 - \beta)\,C_{p4}$$

$$\overline{C_{R4}} = \frac{C_{Ro}}{(1 + k_1\,C_{p1}\,\bar{\tau})(1 + k_1\,C_{p2}\,\bar{\tau})(1 + k_1\,C_{p3}\,\bar{\tau})(1 + k_1\,C_{p4}\,\bar{\tau})}$$

$$\overline{C_{S4}} = \frac{k_1 C_{Ro}}{k_2 - k_1}\left[\frac{1}{(1+k_1 C_{p1}\,\bar{\tau})(1+k_1 C_{p2}\,\bar{\tau})(1+k_1 C_{p3}\,\bar{\tau})(1+k_1 C_{p4}\,\bar{\tau})} - \frac{1}{(1+k_2 C_{p1}\,\bar{\tau})(1+k_2 C_{p2}\,\bar{\tau})(1+k_2 C_{p3}\,\bar{\tau})(1+k_2 C_{p4}\,\bar{\tau})}\right]$$

b) Ecoulement piston (MDEPE)

1er ETAGE

$$C_{b1}(H) = \frac{C_2}{m_{11} - m_{21}}\left[m_{11}\,e^{m_{21}H} - m_{21}\,e^{m_{11}H}\right]$$

$$C_{p1}(H) = \frac{C_2}{m_{11} - m_{21}}\left[m_{11}\,(1 + \frac{H}{X}\,m_{21})e^{m_{21}H} - m_{21}\,(1 + \frac{H}{X}\,m_{11})e^{m_{11}H}\right]$$

$$C_1 = \beta\, C_{b1}(H) + (1 - \beta)\,C_{p1}(H)$$

$$\overline{C_{p1}} = \frac{C_2}{H(m_{11} - m_{21})}\left[\frac{m_{11}}{m_{21}}(1 + \frac{H}{X}\,m_{21})(e^{m_{21}H} - 1) - \frac{m_{21}}{m_{11}}(1 + \frac{H}{X}\,m_{11})(e^{m_{11}H} - 1)\right]$$

$$\overline{C_{R1}} = \frac{C_{Ro}}{1 + k_1\,\overline{C_{p1}}\,\bar{\tau}}$$

$$\overline{C_{S1}} = \frac{k_1 C_{Ro}}{k_2 - k_1}\left[\frac{1}{1 + k_1\,\overline{C_{p1}}\,\bar{\tau}} - \frac{1}{1 + k_2\,\overline{C_{p1}}\,\bar{\tau}}\right]$$

2è ETAGE

$$C_{b2}(H) = \frac{C_3}{m_{12} - m_{22}}\left[m_{12}\,e^{m_{22}H} - m_{22}\,e^{m_{12}H}\right]$$

$$C_{p2}(H) = \frac{C_3}{m_{12} - m_{22}}\left[m_{12}\,(1 + \frac{H}{X}\,m_{22})e^{m_{22}H} - m_{22}\,(1 + \frac{H}{X}\,m_{12})e^{m_{12}H}\right]$$

$$C_2 = \beta\, C_{b2}(H) + (1 - \beta)\,C_{p2}(H)$$

$$\overline{C_{p2}} = \frac{C_3}{H(m_{12} - m_{22})}\left[\frac{m_{12}}{m_{22}}(1 + \frac{H}{X}\,m_{22})(e^{m_{22}H} - 1) - \frac{m_{22}}{m_{12}}(1 + \frac{H}{X}\,m_{12})(e^{m_{12}H} - 1)\right]$$

$$\overline{C_{R2}} = \frac{C_{Ro}}{(1 + k_1\,\overline{C_{p1}}\,\bar{\tau})(1 + k_1\,\overline{C_{p2}}\,\bar{\tau})}$$

$$\overline{C_{S2}} = \frac{k_1 C_{Ro}}{k_2 - k_1}\left[\frac{1}{(1 + k_1\,\overline{C_{p1}}\,\bar{\tau})(1 + k_1\,\overline{C_{p2}}\,\bar{\tau})} - \frac{1}{(1 + k_2\,\overline{C_{p1}}\,\bar{\tau})(1 + k_2\,\overline{C_{p2}}\,\bar{\tau})}\right]$$

3è ETAGE

$$C_{b3}(H) = \frac{C_4}{m_{13} - m_{23}}\left[m_{13}\,e^{m_{23}H} - m_{23}\,e^{m_{13}H}\right]$$

$$C_{p3}(H) = \frac{C_4}{m_{12} - m_{23}}\left[m_{13}(1 + \frac{H}{X}\,m_{23})e^{m_{23}H} - m_{23}(1 + \frac{H}{X}\,m_{13})e^{m_{13}H}\right]$$

$$C_3 = \beta\, C_{b3}(H) + (1 - \beta)\,C_{p3}(H)$$

$$\overline{C_{p3}} = \frac{C_4}{H(m_{13} - m_{23})}\left[\frac{m_{13}}{m_{23}}(1 + \frac{H}{X}\,m_{23})(e^{m_{23}H} - 1) - \frac{m_{23}}{m_{13}}(1 + \frac{H}{X}\,m_{13})(e^{m_{13}H} - 1)\right]$$

$$\overline{C_{R3}} = \frac{C_{Ro}}{(1 + k_1\,\overline{C_{p1}}\,\bar{\tau})(1 + k_1\,\overline{C_{p2}}\,\bar{\tau})(1 + k_1\,\overline{C_{p3}}\,\bar{\tau})}$$

$$\overline{C_{S3}} = \frac{k_1 C_{Ro}}{k_2 - k_1}\left[\frac{1}{(1 + k_1\,\overline{C_{p1}}\,\bar{\tau})(1 + k_1\,\overline{C_{p2}}\,\bar{\tau}) + (1 + k_1\,\overline{C_{p3}}\,\bar{\tau})} - \frac{1}{(1 + k_2\,\overline{C_{p1}}\,\bar{\tau})(1 + k_2\,\overline{C_{p2}}\,\bar{\tau})(1 + k_2\,\overline{C_{p3}}\,\bar{\tau})}\right]$$

4è ETAGE

$$C_{b4}(H) = \frac{C_e}{m_{14} - m_{24}}\left[m_{14}\,e^{m_{24}H} - m_{24}\,e^{m_{14}H}\right]$$

$$C_{p4}(H) = \frac{C_e}{m_{14} - m_{24}}\left[m_{14}(1 + \frac{H}{X}\,m_{24})e^{m_{24}H} - m_{24}(1 + \frac{H}{X}\,m_{14})e^{m_{14}H}\right]$$

$$C_4 = \beta\, C_{b4}(H) + (1 - \beta)\,C_{p4}(H)$$

$$\overline{C_{p4}} = \frac{C_e}{H(m_{14} - m_{24})}\left[\frac{m_{14}}{m_{24}}(1 + \frac{H}{X}\,m_{24})(e^{m_{24}H} - 1) - \frac{m_{24}}{m_{14}}(1 + \frac{H}{X}\,m_{14})(e^{m_{14}H} - 1)\right]$$

$$\overline{C_{R4}} = \frac{C_{Ro}}{(1 + k_1\,\overline{C_{p1}}\,\bar{\tau})(1 + k_1\,\overline{C_{p2}}\,\bar{\tau})(1 + k_1\,\overline{C_{p3}}\,\bar{\tau})(1 + k_1\,\overline{C_{p4}}\,\bar{\tau})}$$

$$\overline{C_{S4}} = \frac{k_1 C_{Ro}}{k_2 - k_1}\left[\frac{1}{(1+k_1\overline{C_{p1}}\,\bar{\tau})(1+k_1\overline{C_{p2}}\,\bar{\tau})(1+k_1\overline{C_{p3}}\,\bar{\tau})(1+k_1\overline{C_{p4}}\,\bar{\tau})} - \frac{1}{(1+k_2\overline{C_{p1}}\,\bar{\tau})(1+k_2\overline{C_{p2}}\,\bar{\tau})(1+k_2\overline{C_{p3}}\,\bar{\tau})(1+k_2\overline{C_{p4}}\,\bar{\tau})}\right].$$

TABLEAUX 17a ET 17b : EQUATIONS DES MODELES DIPHASIQUES POUR LES 4 ETAGES DU REACTEUR

soit

$$D_B = D_{max} - (D_{max} - D_{Bo}) \frac{D_T}{0,3H} (1 - e^{-\frac{0,3H}{D_T}}) \qquad (123)$$

Dans cette équation, nous admettons que la hauteur H de la couche expansée est celle des déverses.

En combinant les équations (81) et (83), nous obtenons une relation permettant de déterminer la hauteur de la couche au minimum de fluidisation :

$$H_{mf} = H (1 - \frac{U - U_{mf}}{U_B}) \qquad (124)$$

De même, il est possible d'évaluer le nombre de bulles N_B par unité de volume de couche à partir des équations (81) et (82) :

$$N_B = \frac{U - U_{mf}}{\frac{\pi}{6} D_B^3 U_B} \qquad (125)$$

II.2 Modèles monophasiques

Lorsque l'avancement d'une réaction dans les lits fluidisés est contrôlée essentiellement par le fait cinétique, ou lorsque l'échange de matière entre les bulles et le gaz de l'émulsion est interne, le réacteur se comporte comme un milieu monophasique ou "homogène". Il devient alors inutile de distinguer les bulles du reste du gaz vis-à-vis de la réaction. On peut obtenir les concentrations en réactif à la sortie de la couche en utilisant les équations (10) et (11) du premier chapitre.

Nous aurons ainsi pour l'étage I

- si le gaz de l'émulsion est bien mélangé :

$$C_I = \frac{C_{I+1}}{1 + \frac{H}{U} (k_1 \overline{C_{RI}} + k_2 \overline{C_{SI}})} \qquad (126)$$

- et si le gaz de l'émulsion circule en écoulement piston :

$$C_I = C_{I+1} \text{ EXP } \left[- (k_1 \overline{C_{RI}} + k_2 \overline{C_{SI}}) \frac{H}{U} \right] \qquad (127)$$

Les équations des deux modèles monophasiques susceptibles de rendre compte du comportement de notre réacteur sont récapitulées dans le tableau 18.

Mélange parfait (MMMP)	Ecoulement piston (MMEP)
1er ETAGE	**1er ETAGE**
$C_1 = \dfrac{C_2}{1 + \frac{H}{U}(k_1 \overline{C_{R1}} + k_2 \overline{C_{S1}})}$	$C_1 = C_2 \exp\left[-(k_1 \overline{C_{R1}} + k_2 \overline{C_{S1}})\frac{H}{U}\right]$
$\overline{C_{R1}} = \dfrac{C_{Ro}}{1 + k_1 C_1 \bar{\tau}}$	$\overline{C_{R1}} = \dfrac{C_{Ro}}{1 + k_1 \overline{C_1}\,\bar{\tau}}$
$\overline{C_{S1}} = \dfrac{k_1 C_{Ro}}{k_2 - k_1}\left[\dfrac{1}{1 + k_1 C_1 \bar{\tau}} - \dfrac{1}{1 + k_2 C_1 \bar{\tau}}\right]$	$\overline{C_{S1}} = \dfrac{k_1 C_{Ro}}{k_2 - k_1}\left[\dfrac{1}{1 + k_1 \overline{C_1}\,\bar{\tau}} - \dfrac{1}{1 + k_2 \overline{C_1}\,\bar{\tau}}\right]$
2è ETAGE	**2è ETAGE**
$C_2 = \dfrac{C_3}{1 + \frac{H}{U}(k_1 \overline{C_{R2}} + k_2 \overline{C_{S2}})}$	$C_2 = C_3 \exp\left[-(k_1 \overline{C_{R2}} + k_2 \overline{C_{S2}})\frac{H}{U}\right]$
$\overline{C_{R2}} = \dfrac{C_{Ro}}{(1 + k_1 C_1 \bar{\tau})(1 + k_1 C_2 \bar{\tau})}$	$\overline{C_{R2}} = \dfrac{C_{Ro}}{(1 + k_1 \overline{C_1}\,\bar{\tau})(1 + k_2 \overline{C_2}\,\bar{\tau})}$
$\overline{C_{S1}} = \dfrac{k_1 C_{Ro}}{k_2 - k_1}\left[\dfrac{1}{(1+k_1 C_1 \bar{\tau})(1+k_1 C_2 \bar{\tau})} - \dfrac{1}{(1+k_1 C_1 \bar{\tau})(1+k_1 C_2 \bar{\tau})}\right]$	$\overline{C_{S2}} = \dfrac{k_1 C_{Ro}}{k_2 - k_1}\left[\dfrac{1}{(1+k_1 \overline{C_1}\,\bar{\tau})(1+k_1 \overline{C_2}\,\bar{\tau})} - \dfrac{1}{(1+k_2 \overline{C_1}\,\bar{\tau})(1+k_2 \overline{C_2}\,\bar{\tau})}\right]$
3è ETAGE	**3è ETAGE**
$C_3 = \dfrac{C_4}{1 + \frac{H}{U}(k_1 \overline{C_{R3}} + k_2 \overline{C_{S3}})}$	$C_3 = C_4 \exp\left[-(k_1 \overline{C_{R3}} + k_2 \overline{C_{S3}})\frac{H}{U}\right]$
$\overline{C_{R3}} = \dfrac{C_{Ro}}{(1 + k_1 C_1 \bar{\tau})(1 + k_1 C_2 \bar{\tau})(1 + k_1 C_3 \bar{\tau})}$	$\overline{C_{R3}} = \dfrac{C_{Ro}}{(1 + k_1 \overline{C_1}\,\bar{\tau})(1 + k_1 \overline{C_2}\,\bar{\tau})(1 + k_1 \overline{C_3}\,\bar{\tau})}$
$\overline{C_{S3}} = \dfrac{k_1 C_{Ro}}{k_2 - k_1}\left[\dfrac{1}{(1+k_1 C_1 \bar{\tau})(1+k_1 C_2 \bar{\tau})(1+k_1 C_3 \bar{\tau})} - \dfrac{1}{(1+k_2 C_1 \bar{\tau})(1+k_2 C_2 \bar{\tau})(1+k_2 C_3 \bar{\tau})}\right]$	$\overline{C_{S3}} = \dfrac{k_1 C_{Ro}}{k_2 - k_1}\left[\dfrac{1}{(1+k_1 \overline{C_1}\,\bar{\tau})(1+k_1 \overline{C_2}\,\bar{\tau})(1+k_1 \overline{C_3}\,\bar{\tau})} - \dfrac{1}{(1+k_2 \overline{C_1}\,\bar{\tau})(1+k_2 \overline{C_2}\,\bar{\tau})(1+k_2 \overline{C_3}\,\bar{\tau})}\right]$
4è ETAGE	**4è ETAGE**
$C_4 = \dfrac{C_e}{1 + \frac{H}{U}(k_1 \overline{C_{R4}} + k_2 \overline{C_{S4}})}$	$C_4 = C_e \exp\left[-(k_1 \overline{C_{R4}} + k_2 \overline{C_{S4}})\frac{H}{U}\right]$
$\overline{C_{R4}} = \dfrac{C_{Ro}}{(1+k_1 C_1 \bar{\tau})(1+k_1 C_2 \bar{\tau})(1+k_1 C_3 \bar{\tau})(1+k_1 C_4 \bar{\tau})}$	$\overline{C_{R4}} = \dfrac{C_{Ro}}{(1+k_1 \overline{C_1}\,\bar{\tau})(1+k_1 \overline{C_2}\,\bar{\tau})(1+k_1 \overline{C_3}\,\bar{\tau})(1+k_1 \overline{C_4}\,\bar{\tau})}$
$\overline{C_{S4}} = \dfrac{k_1 C_{Ro}}{k_2 - k_1}\left[\dfrac{1}{(1+k_1 C_1 \bar{\tau})(1+k_1 C_2 \bar{\tau})(1+k_1 C_3 \bar{\tau})(1+k_1 C_4 \bar{\tau})} - \dfrac{1}{(1+k_2 C_1 \bar{\tau})(1+k_2 C_2 \bar{\tau})(1+k_2 C_3 \bar{\tau})(1+k_2 C_4 \bar{\tau})}\right]$	$\overline{C_{S4}} = \dfrac{k_1 C_{Ro}}{k_2 - k_1}\left[\dfrac{1}{(1+k_1 \overline{C_1}\,\bar{\tau})(1+k_1 \overline{C_2}\,\bar{\tau})(1+k_1 \overline{C_3}\,\bar{\tau})(1+k_1 \overline{C_4}\,\bar{\tau})} - \dfrac{1}{(1+k_2 \overline{C_1}\,\bar{\tau})(1+k_2 \overline{C_2}\,\bar{\tau})(1+k_2 \overline{C_3}\,\bar{\tau})(1+k_2 \overline{C_4}\,\bar{\tau})}\right]$

TABLEAU 18 : EQUATIONS DES MODELES MONOPHASIQUES POUR LES 4 ETAGES DU REACTEUR

III - COMPARAISON DES PREVISIONS FOURNIES PAR LES MODELES AVEC LES RESULTATS EXPERIMENTAUX -

La résolution des équations des modèles fournit les valeurs des concentrations des courants gazeux quittant chaque étage. Ces concentrations ont été combinées entre elles pour donner les rendements partiels en désulfuration sur chaque étage ainsi que le rendement global pour l'ensemble du réacteur. Ces différents rendements, tirés de l'exploitation des modèles, ont ensuite été comparés avec ceux obtenus expérimentalement. Afin d'expliquer certaines divergences entre les résultats expérimentaux et théoriques, nous avons eu recours à des tests de sensibilité des modèles vis-à-vis de quelques paramètres.

Enfin, nous avons pu déterminer la distribution de concentration en cuivre non sulfaté sur les particules de sorbant.

III.1 Traitement des modèles

Nous avons résolu les équations des deux modèles diphasiques et des deux modèles monophasiques pour les conditions opératoires relatives aux expériences effectuées suivant la planification factorielle 2^3. Outre les débits de gaz et de sorbant, la hauteur de déverses, la concentration en dioxyde de soufre dans le gaz à traiter, la vitesse minimale de fluidisation des particules de sorbant, la concentration en oxyde de cuivre sur ces particules, et les constantes de cinétique, l'exploitation des modèles diphasiques nécessite également la connaissance du nombre de perforations n_d sur le distributeur et de la diffusivité D du dioxyde de soufre dans l'air à la température des expériences. Le nombre de trous sur le distributeur est d'environ 360. Sa valeur est nécessaire pour calculer le diamètre des bulles lorsqu'elles se forment. Quant à la diffusivité du dioxyde de soufre dans l'air, nous avons adopté la valeur 0,386 $cm^2 s^{-1}$ qui a été calculée à partir de la relation de CHAPMAN-ENSKOG[35].

Nous avons aussi calculé les valeurs de la concentration C_{Ro} exprimées en moles d'oxyde de cuivre par unité de volume de solide, ainsi que définie par BEST[6], à partir des quantités de cuivre non sulfaté fournies par les analyses du sorbant.

Rappelons que les analyses n'ont été effectuées que pour les expériences 102, 104, 105, 108 et 112. En ce qui concerne les autres expériences, nous avons adopté pour C_{Ro} la moyenne des valeurs correspondant aux cinq expériences mentionnées ci-dessus.

Afin de simplifier le traitement des modèles, nous avons considéré que tous les étages étaient à une température uniforme de 300°C, que la masse de sorbant W retenue à chaque instant dans chaque étage était égale à

$$W = \frac{1}{4} \sum_{I=1}^{4} W_I \qquad (128)$$

et que la hauteur H de couche expansée était strictement égale à la hauteur L des déverses. De même, nous n'avons introduit aucune correction de pression sur les vitesses du gaz pour tenir compte des pertes de charge à travers chaque étage.

Nous remarquons dans le tableau 17a que, pour le modèle diphasique à mélange parfait du gaz dans l'émulsion (modèle MDMPE), toutes les concentrations, aussi bien dans les courants gazeux que sur les particules de sorbant, peuvent s'exprimer en fonction des seules concentrations, C_{pI} en dioxyde de soufre dans le gaz qui traverse l'émulsion sur les différents étages.

De même, pour le modèle diphasique à écoulement piston du gaz à travers l'émulsion (modèle MDEPE), il est possible d'exprimer les différentes concentrations définies dans le modèle en fonction des seules concentrations moyennes $\overline{C_{pI}}$ en SO_2 dans le gaz traversant l'émulsion.

Dans les modèles monophasiques décrits dans le tableau 18, les concentrations C_{pI} et $\overline{C_{pI}}$ sont respectivement remplacées par C_I et $\overline{C_I}$. Toutes les concentrations peuvent aussi être exprimées en fonction des concentrations C_I pour le modèle à mélange parfait du gaz dans la couche (modèle MMMP) et $\overline{C_I}$ pour le modèle à écoulement piston du gaz à travers la couche (modèle MMEP).

Nous avons donc choisi une même méthode de traitement pour tous les modèles. Cette méthode repose sur l'identification des concentrations de base, respectivement C_{pI} pour le modèle MDMPE, $\overline{C_{pI}}$ pour le modèle MDEPE, C_I pour le modèle MMMP et $\overline{C_I}$ pour le modèle MMEP suivant l'algorithme de GAUSS-NEWTON. Le

traitement a été réalisé sur un ordinateur "MITRA 125". Les programmes de calculs sont présentés dans l'annexe IV.

III.2 Prévisions des modèles. Comparaison avec les rendements expérimentaux

Nous avons consigné dans le tableau 19 les valeurs des concentrations en dioxyde de soufre dans le gaz quittant chaque étage, obtenues pour chaque expérience par le traitement des quatre modèles. Nous rappelons dans ce tableau les conditions expérimentales ainsi que les valeurs mesurées des concentrations. Notons que les modèles fournissent des valeurs de concentrations en moles de dioxyde par unité de volume. Nous avons converti ces valeurs en ppm, unité que nous avions adoptée pour toute cette étude.

De même, nous avons indiqué dans le tableau 20 les rendements partiels et globaux tirés du traitement des modèles pour chaque expérience. Nous rappelons encore les valeurs expérimentales de ces rendements. Par ailleurs, nous avons calculé deux critères d'écart δ_q et δ_M entre les dix valeurs théoriques des différents rendements obtenus pour chaque modèle, et les rendements expérimentaux correspondant :

$$\delta_q = \frac{1}{10} \left[\sum_{I=1}^{10} (\hat{Y}_I - Y_I)^2 \right]^{1/2} \qquad (129)$$

et

$$\delta_M = \frac{1}{10} \sum_{I=1}^{10} (\hat{Y}_I - Y_I) \qquad (130)$$

Le premier de ces critères situe l'écart moyen entre les résultats théoriques et expérimentaux. Le deuxième indique si le modèle considéré a tendance à surestimer ou sous-estimer les rendements.

Enfin, nous avons traduit graphiquement sur les figures 16, 17, 18 et 19 les valeurs des rendements partiels respectivement sur le premier, le deuxième, le troisième et la quatrième étage du réacteur prévus par les modèles diphasiques, en fonction des rendements partiels correspondants évalués à partir des données expérimentales. De même, nous avons porté sur les figures 20a et 20b les valeurs des rendements globaux calculés respectivement à partir des

EXP. N°	101	102	103	104	105	106	107	108	112	VALEURS MOYENNES AU POINT CENTRAL
Q_S (kg/h)	2	5	2	5	2	5	2	5	3,5	3,5
Q_G (m^3/h)	10	10	18	18	10	10	18	18	14	14
L (cm)	3	3	3	3	6	6	6	6	4,5	4,5
C_e (ppm)	1950	1924	1924	1933	1927	1965	1973	1998	1913	1907
$C_{Ro}X10^3$(mol/CC)	0,311	0,349	0,311	0,290	0,263	0,311	0,311	0,263	0,357	0,311
	RESULTATS EXPERIMENTAUX									
C_1 (ppm)	273	42	998	568	95	30	705	243	200	252
C_2 (ppm)	636	140	1316	932	370	50	1135	558	592	676
C_3 (ppm)	910	330	1494	1195	798	184	1465	1000	942	1014
C_4 (ppm)	1381	902	1694	1557	1212	567	1706	1402	1341	1387
	MODELE DIPHASIQUE A MELANGE PARFAIT DU GAZ DANS L'EMULSION - MDMPE -									
C_1 (ppm)	361	201	1073	924	123	52	655	554	266	333
C_2 (ppm)	610	368	1312	1143	284	135	977	815	462	546
C_3 (ppm)	972	661	1545	1392	614	347	1338	1156	781	869
C_4 (ppm)	1509	1213	1829	1732	1239	905	1761	1633	1323	1389
	MODELE DIPHASIQUE A ECOULEMENT PISTON DU GAZ DANS L'EMULSION - MDEPE -									
C_1 (ppm)	264	107	1056	892	42	8	612	493	183	241
C_2 (ppm)	511	235	1305	1118	145	35	956	760	359	453
C_3 (ppm)	900	505	1540	1372	446	150	1335	1117	677	784
C_4 (ppm)	1410	1030	1749	1648	1083	604	1686	1544	1195	1274
	MODELE MONOPHASIQUE A MELANGE PARFAIT DU GAZ DANS LA COUCHE - MMMP -									
C_1 (ppm)	361	201	1070	917	123	52	650	547	264	332
C_2 (ppm)	609	368	1310	1137	284	135	975	810	460	544
C_3 (ppm)	972	661	1540	1384	614	347	1335	1150	778	867
C_4 (ppm)	1509	1212	1834	1735	1239	905	1764	1634	1322	1389
	MODELE MONOPHASIQUE A ECOULEMENT PISTON DU GAZ DANS LA COUCHE - MMEP -									
C_1 (ppm)	247	92	1040	862	33	5	581	446	148	216
C_2 (ppm)	493	211	1298	1094	125	24	944	719	312	411
C_3 (ppm)	887	474	1538	1357	417	120	1336	1089	628	744
C_4 (ppm)	1405	1003	1749	1641	1066	555	1690	1532	1162	1251

TABLEAU 19 : CONCENTRATIONS EN SO_2 A LA SORTIE DE CHAQUE ETAGE FOURNIS PAR LES MODELES

REND. PARTIEL

1º ETAGE

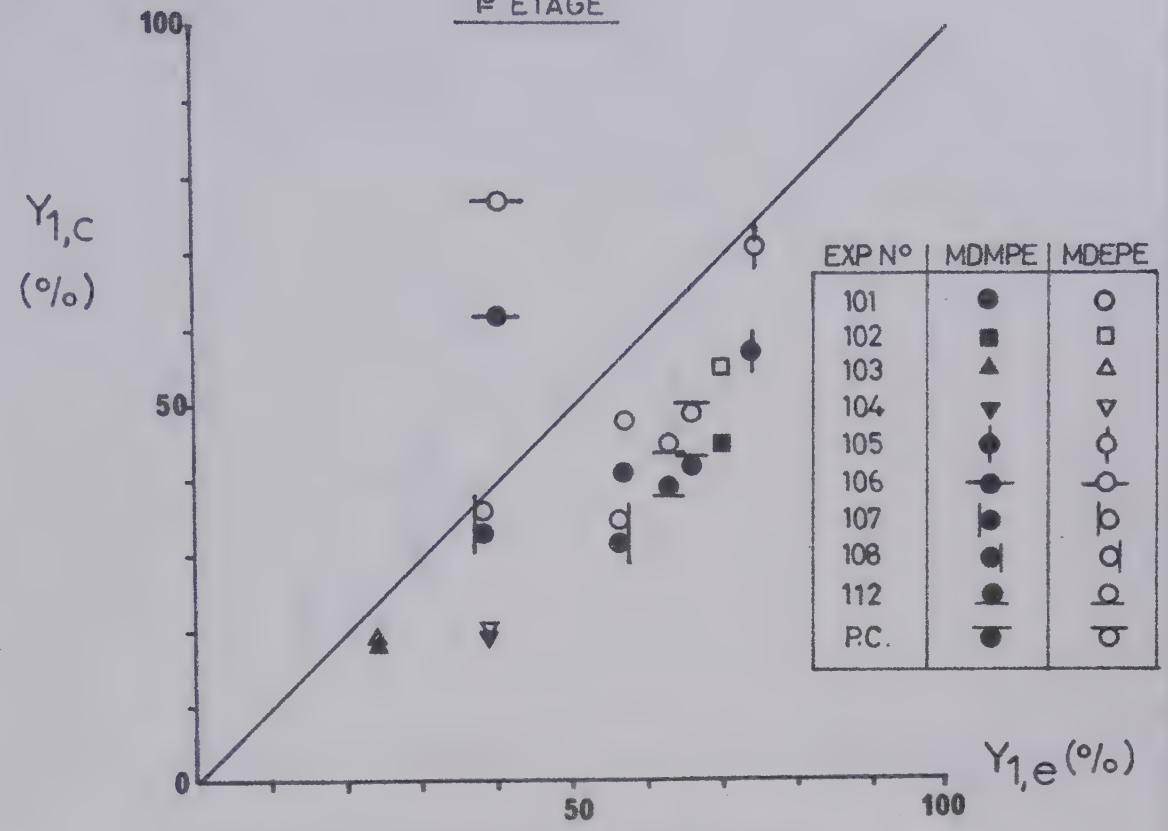


FIG.16.-Modèles diphasiques.

2º ETAGE

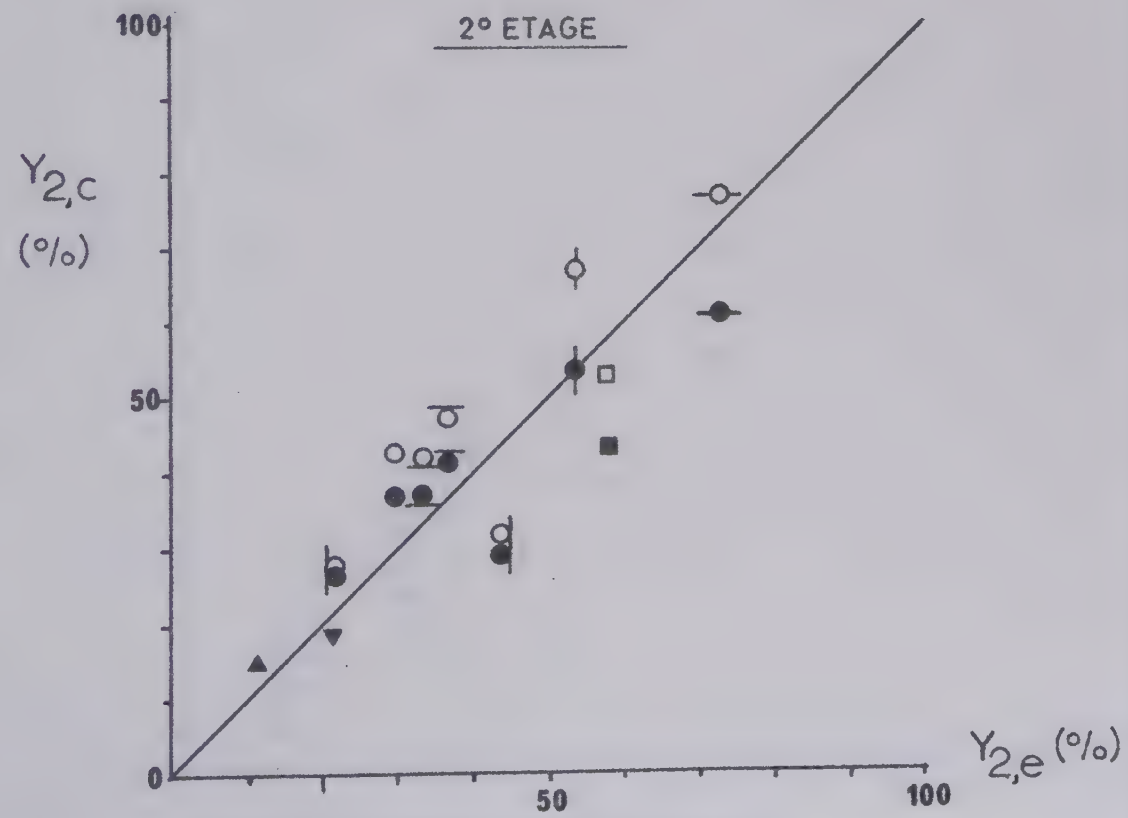


FIG.17.-Modèles diphasiques.

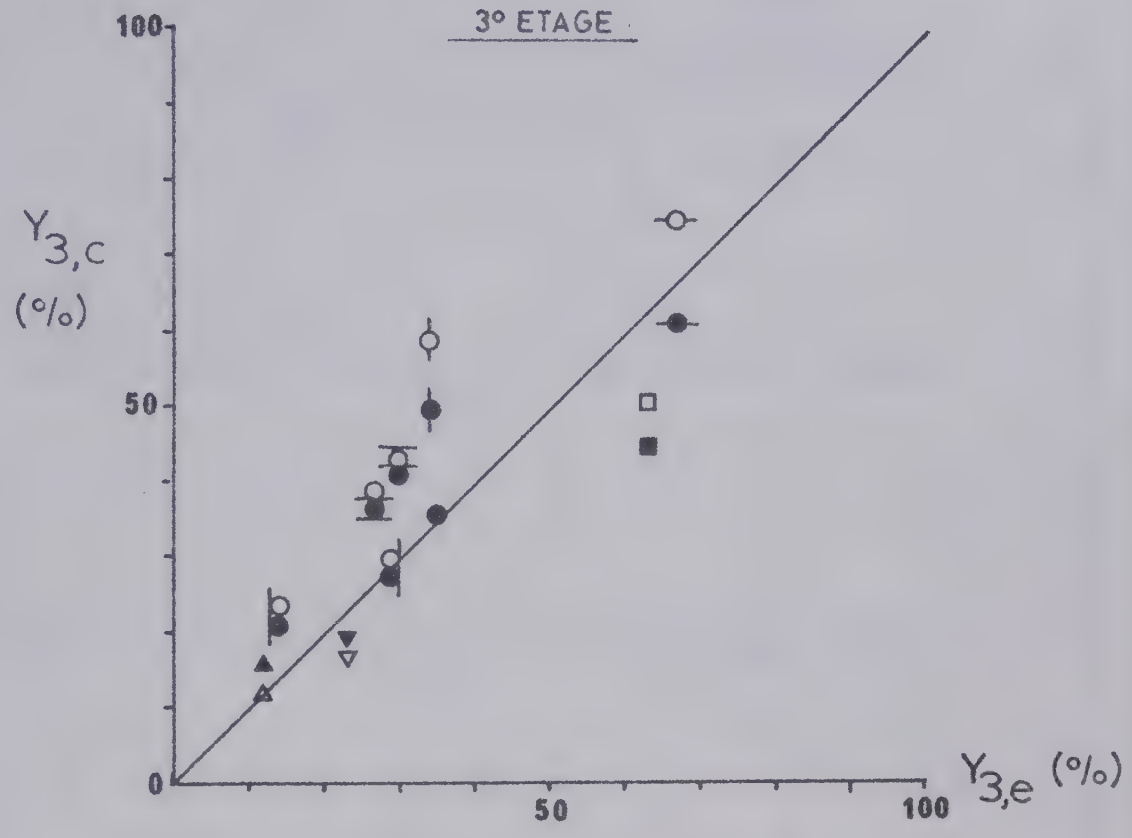


FIG.18.-Modèles diphasiques.

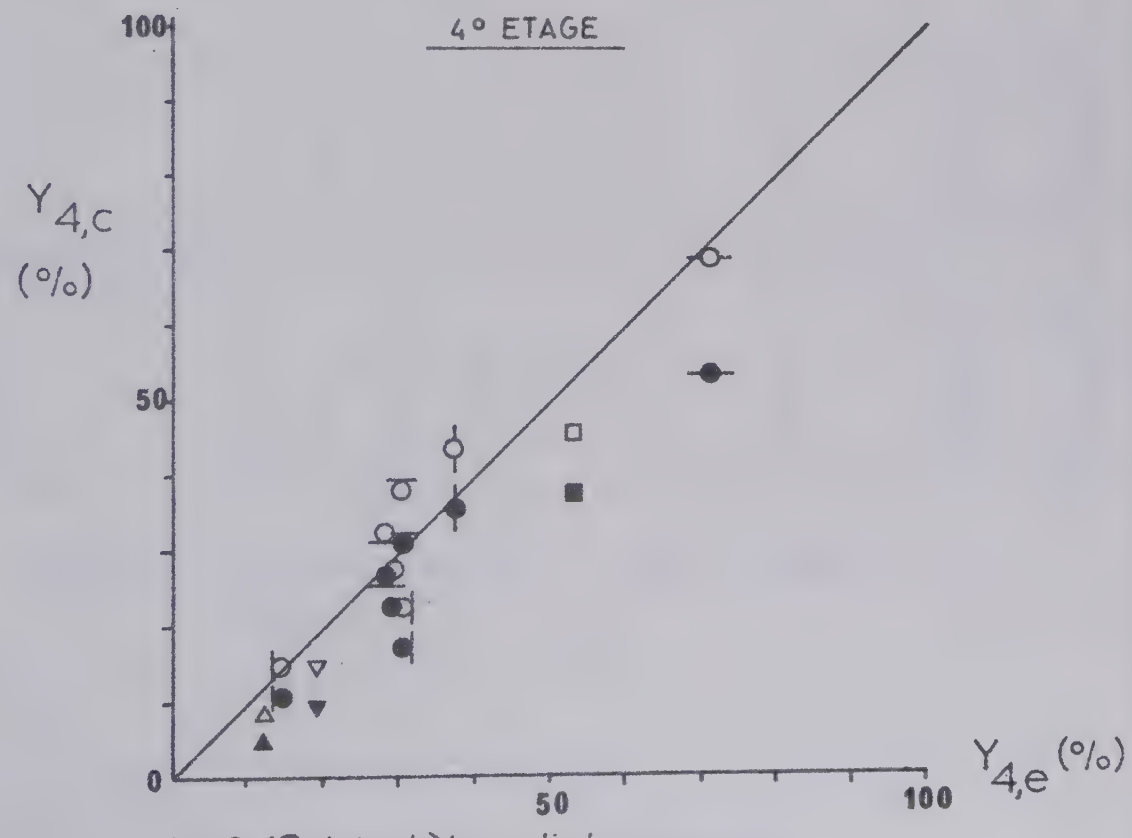


FIG.19.-Modèles diphasiques.

EXP N°	101	102	103	104	105	106	107	108	112	VALEURS MOYENNES AU POINT CENTRAL	δ_q (%)	δ_M (%)
	RESULTATS EXPERIMENTAUX											
Y_1 (%)	57	70	24	39	74	40	38	56	66	63		
Y_2 (%)	30	58	12	22	54	73	22	44	37	34		
Y_3 (%)	34	63	12	23	34	67	14	29	30	27		
Y_4 (%)	29	53	12	19	37	71	14	30	30	28		
Y_G (%)	86	98	48	71	95	98	64	88	90	87		
	MODELE DIPHASIQUE A MELANGE PARFAIT DU GAZ DANS L'EMULSION - MDMPE -											
Y_1 (%)	41	45	18	19	57	62	33	32	42	39	19,60	-13,9
Y_2 (%)	37	44	15	18	54	61	27	30	41	37	8,49	- 2,4
Y_3 (%)	36	45	16	20	50	62	24	29	41	37	9,77	2,7
Y_4 (%)	23	37	5	10	36	54	11	18	31	27	9,31	3,9
Y_G (%)	81	90	44	52	94	97	67	72	86	83	8,75	- 1,1
	MODELE DIPHASIQUE A ECOULEMENT PISTON DU GAZ DANS L'EMULSION - MDEPE -											
Y_1 (%)	48	55	19	20	71	77	36	35	49	45	16,40	- 5,2
Y_2 (%)	43	53	15	19	67	77	28	32	47	42	8,61	3,7
Y_3 (%)	36	51	12	17	59	75	21	28	43	39	11,12	4,8
Y_4 (%)	28	46	9	15	44	69	15	23	38	33	5,17	- 0,3
Y_G (%)	86	94	45	54	98	100	69	75	90	87	7,22	0,7
	MODELE MONOPHASIQUE A MELANGE PARFAIT DU GAZ DANS LA COUCHE - MMMP -											
Y_1 (%)	41	45	18	19	57	62	33	32	43	39	19,60	-13,9
Y_2 (%)	37	44	15	18	54	61	27	30	41	37	8,49	- 2,4
Y_3 (%)	36	45	16	20	50	62	24	30	41	38	9,88	2,9
Y_4 (%)	23	37	5	10	36	54	11	18	31	27	9,31	3,9
Y_G (%)	82	90	44	53	94	97	67	73	86	83	8,29	- 2,0
	MODELE MONOPHASIQUE A ECOULEMENT PISTON DU GAZ DANS LA COUCHE											
Y_1 (%)	50	57	20	21	74	80	38	38	53	48	16,96	- 4,8
Y_2 (%)	44	55	16	19	70	80	29	34	50	45	9,87	5,6
Y_3 (%)	37	53	12	17	61	78	21	29	46	41	12,23	6,2
Y_4 (%)	28	48	9	15	45	72	14	23	39	34	5,31	0,4
Y_G (%)	87	95	46	55	98	100	71	78	92	89	6,63	1,8

TABLEAU 20 : RENDEMENTS PARTIELS ET GLOBAUX FOURNIS PAR LES MODELES

modèles diphasiques et monophasiques, en fonction des valeurs expérimentales correspondantes de ces rendements. L'accord parfait des prédictions et des valeurs expérimentales doit se traduire par un point appartenant à la première bissectrice.

L'examen des deux tableaux permet de constater tout d'abord que les modèles diphasiques et monophasiques à mélange parfait du gaz dans l'émulsion ou dans la couche (MDMPE et MMMP) conduisent pratiquement aux mêmes prédictions. Quant aux modèles MDEPE et MMEP à écoulement piston du gaz dans l'émulsion ou dans la couche, leurs prédictions ne présentent entre elles que de très légères différences qui n'apparaissent pas significatives.

On remarque encore sur ces deux tableaux comme sur les figures 16 à 19 que les modèles sous-estiment tous très sensiblement le rendement partiel sur le premier étage du réacteur, excepté pour les conditions de l'expérience 106, alors qu'ils rendent compte beaucoup mieux des rendements partiels sur les autres étages ainsi que des rendements globaux. D'une manière générale, les modèles à mélange parfait du gaz ont tendance à sous-estimer légèrement les rendements globaux tandis que les modèles à écoulement piston fournissent une très légère surestimation.

Nous pouvons encore noter sur les figures 20a et 20b que les rendements globaux prévus par tous les modèles pour les conditions des expériences 104 et 108 et, à un degré moindre, par les modèles à mélange parfait du gaz pour les conditions de l'expérience 102, sont sensiblement plus faibles que les rendements obtenus expérimentalement. Si l'on élimine ces expériences dans le calcul des critères δ_q et δ_M, on obtient les résultats consignés dans le tableau 21 :

MODELES	δ_q (%)	δ_M (%)
MDMPE	3,5	- 2,3
MDEPE	2,6	1,0
MMMP	3,3	- 2,2
MMEP	3,3	2,2

TABLEAU 21 : CALCUL DES CRITERES D'ECARTS

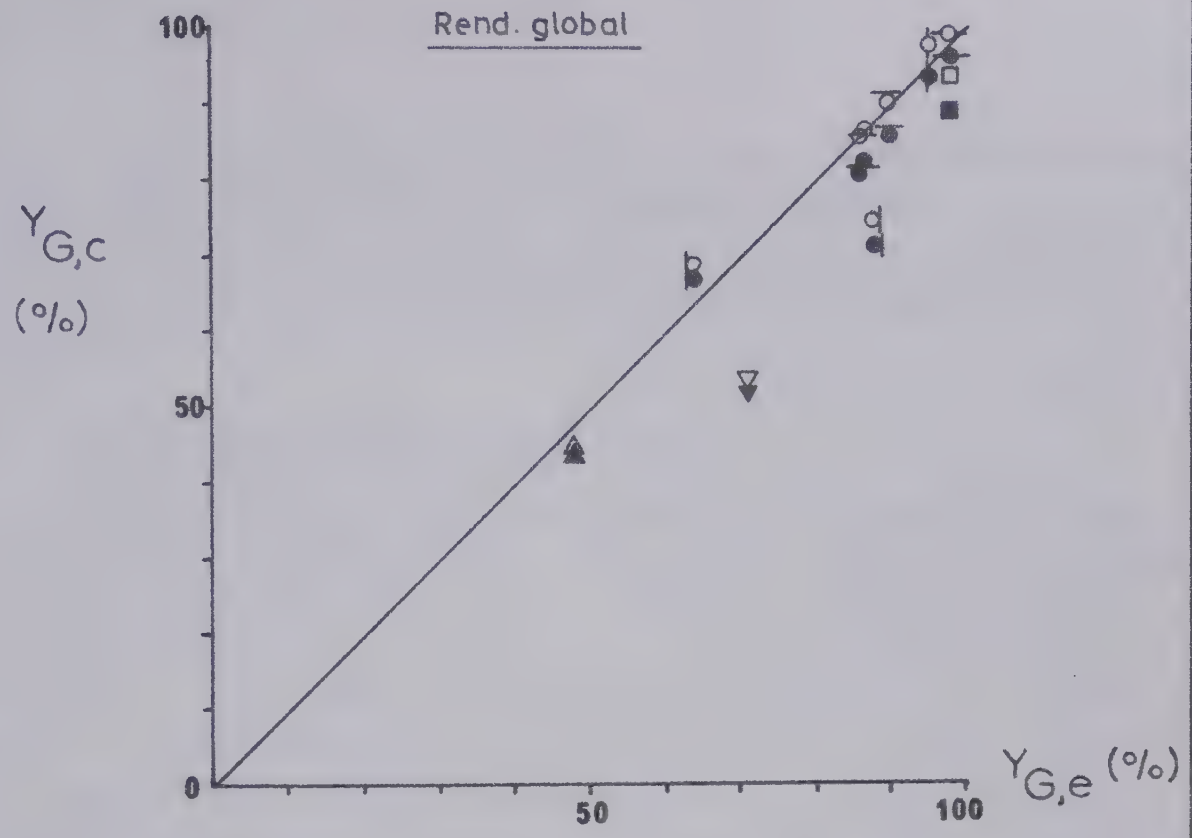


FIG.20a.-Modèles diphasiques.

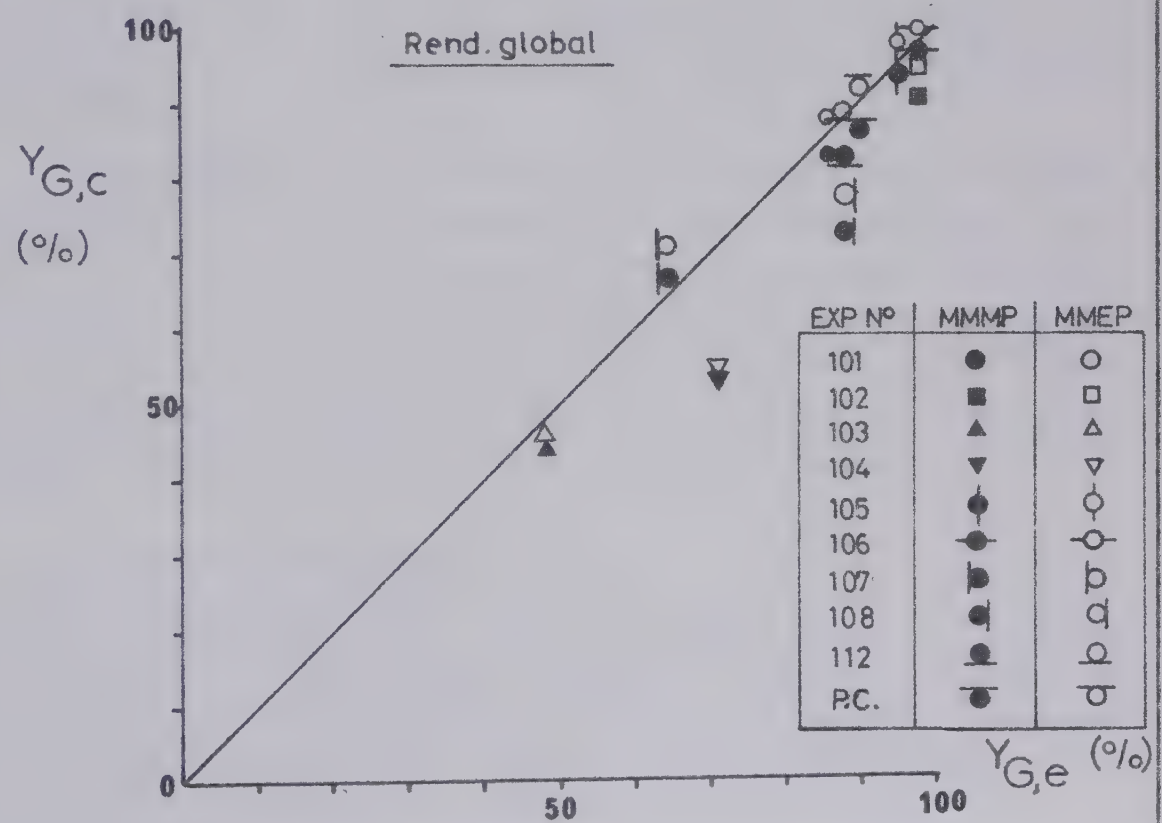


FIG.20b.-Modèles monophasiques.

Ce tableau montre qu'à l'exception des trois expériences mentionnées ci-dessus, tous les modèles s'avèrent suffisamment adéquats pour prévoir le rendement global en désulfuration dans notre appareil même si le modèle diphasique à écoulement piston du gaz dans l'émulsion (MDEPE) donne les meilleures prédictions.

III.3 Tests de sensibilité des modèles

En choisissant comme référence l'expérience 112 réalisée au point central du domaine de la planification factorielle 2^3, nous avons effectué une série de tests de sensibilité des modèles diphasiques vis-à-vis de quelques paramètres. C'est ainsi que nous avons fait varier successivement de + et - 10% le flux net de gaz échangé entre les bulles et l'émulsion, le diamètre des bulles, la concentration C_{Ro} en oxyde de cuivre sur le sorbant introduit dans le réacteur, puis nous avons envisagé le cas où la hauteur de couche expansée n'atteint que 90% de la hauteur de déverses, enfin nous avons examiné huit combinaisons des constantes des vitesses réactionnelles correspondant aux valeurs k_1, 0,9 k_1, 1,1 k_1 et k_2, 0,9 k_2 et 1,1 k_2. Les résultats ont été traduits directement sous la forme des rendements partiels et globaux. Ils sont présentés sur les tableaux 22 et 23 respectivement pour le modèle MDMPE et le modèle MDEPE.

Nous constatons sur ces tableaux que des variations de 10% du flux d'échange Q entre les bulles et l'émulsion et de 10% du diamètre moyen des bulles n'ont que peu d'incidence sur la prévision des rendements. Les modèles sont plus sensibles aux variations de la constante k_1 de la réaction (I) qu'à celles de la constante k_2 de la réaction (II). Enfin, ce sont les variations de la concentration C_{Ro} en oxyde de cuivre sur le sorbant et de la hauteur H de la couche expansée qui affectent le plus les prévisions.

III.4 Analyse des résultats

Les modèles MDEPE et MMEP à écoulement piston du gaz dans l'émulsion et dans l'ensemble de la couche donnent des résultats légèrement meilleurs que ceux à mélange parfait même s'ils surestiment un peu le rendement global. Ce résultat apparaît tout-à-fait normal dans la mesure où nous avons utilisé des

	Y_1 (%)	Y_2 (%)	Y_3 (%)	Y_4 (%)	Y_G (%)
EXP N° 112 : EXP	66	37	30	30	90
EXP N° 112 : CALC.	42	41	41	31	86
1,1 Q	43	41	41	31	86
0,9 Q	42	41	41	31	86
1,1 D_B	43	41	42	32	87
0,9 D_B	42	40	40	30	85
1,1 C_{Ro}	45	44	44	34	88
0,9 C_{Ro}	40	38	38	28	83
0,9 H	39	37	38	27	83
0,9 k_1 : k_2	40	38	39	29	84
1,1 k_1 : k_2	45	43	43	33	88
k_1 : 0,9 k_2	42	41	41	31	86
k_1 : 1,1 k_2	43	41	41	31	86
0,9 k_1 : 0,9 k_2	40	38	39	29	84
0,9 k_1 : 1,1 k_2	40	38	39	29	84
1,1 k_1 : 0,9 k_2	45	43	43	33	88
1,1 k_1 : 1,1 k_2	45	43	43	33	88

TABLEAU 22 : TESTS DE SENSIBILITE DU MODELE MDMPE

	Y_1 (%)	Y_2 (%)	Y_3 (%)	Y_4 (%)	Y_G (%)
EXP N° 112 : EXP	66	37	30	30	90
EXP N° 112 : CALC.	49	47	43	38	90
1,1 Q	49	47	44	38	91
0,9 Q	49	47	43	37	90
1,1 D_B	50	48	44	38	91
0,9 D_B	49	46	42	37	90
1,1 C_{Ro}	52	51	47	41	93
0,9 C_{Ro}	46	43	39	34	88
0,9 H	45	43	39	33	87
0,9 k_1 : k_2	46	44	40	35	88
1,1 k_1 : k_2	52	50	46	40	92
k_1 : 0,9 k_2	49	47	43	37	90
k_1 : 1,1 k_2	49	47	43	38	91
0,9 k_1 : 0,9 k_2	46	44	40	35	88
0,9 k_1 : 1,1 k_2	46	44	41	36	88
1,1 k_1 : 0,9 k_2	52	50	46	39	92
1,1 k_1 : 1,1 k_2	52	50	46	40	92

TABLEAU 23 : TESTS DE SENSIBILITE DU MODELE MDEPE

couches minces. Dans ces conditions, en effet, il est logique de penser que l'effet d'entrer du gaz par les perforations des distributeurs induit un écoulement ascendant plus proche de l'écoulement piston même si les turbulences peuvent générer un mélange local.

Le point le plus important des résultats dont nous avons rendu compte réside certainement dans le fait que les modèles monophasiques et diphasiques fondés sur le même type d'hypothèse concernant le comportement hydrodynamique du gaz conduisent à la prédiction de rendements à peu près identiques. Ce résultat signifie sans doute que l'échange de gaz entre les bulles et l'émulsion est très important, ce que l'on peut expliquer par le fait que les couches étant minces, les bulles restent petites et certainement en régime ouvert. Ainsi, les hypothèses d'ORCUTT et DAVIDSON se trouvent parfaitement justifiées. Cette explication se trouve corroborée par les tests de sensibilité effectués sur le flux d'échange Q et le diamètre des bulles D_B. Cependant, à notre avis la principale raison du comportement observé tient essentiellement au mélange du gaz provenant des deux phases au-dessus de chaque couche. Ce mélange inhibe l'effet de court-circuit partiel que pourraient créer les bulles.

Nous avons souligné dans le paragraphe III.2 que tous les modèles prévoient, dans les conditions des expériences 104 et 108 et à un degré moindre celles de l'expérience 102, des rendements globaux beaucoup plus faibles que ceux que l'on obtient lors de ces expériences. Ces trois expériences ont été effectuées pour la valeur maximale du débit de solide que nous ayons retenue, c'est-à-dire 5 kg/h. Dans les deux premières citées, le débit gazeux a été aussi le plus élevé (18 m^3/h). Cependant, les prédictions des rendements pour les autres expériences réalisées avec un débit de gaz identique (expériences 103 et 107) sont en assez bon accord avec les rendements observés. Nous pouvons donc penser que ces divergences résultent essentiellement de la valeur élevée du débit de solide et se trouvent encore aggravées par l'utilisation d'un fort débit gazeux. Notons en particulier que pour un débit de solide de 2 kg/h, le temps de séjour moyen $\bar{\tau}$ du sorbant sur chaque étage est compris entre 220 et 430 secondes suivant la hauteur des déverses, alors que pour le débit de 5 kg/h, $\bar{\tau}$ a varié seulement entre 88 et 180 secondes. Ces temps de séjour sont peut être trop courts pour que le solide puisse être parfaitement mélangé. Il peut alors en résulter des distributions des temps de séjour et des concentrations des particules de sorbant différentes de celles que nous avons introduites dans les modèles. A l'heure actuelle, il ne nous est pas possible de corroborer ou d'infirmer cette hypothèse, mais une étude relative aux distributions de temps de séjour des particules dans des lits fluidisés à

circulation continue du solide, qui débute actuellement dans notre laboratoire, permettra sans doute de conclure.

Les tests de sensibilité des modèles ont montré l'importance de la hauteur H de couche expansée, de la concentration initiale C_{Ro} en oxyde de cuivre sur le sorbant frais et de la constante k_1 de vitesse. Tous ces paramètres sont directement liés à la cinétique réactionnelle : H mesure le temps de séjour du gaz dans un étage, C_{Ro} fixe une limite à la réaction. Quant à k_1, son influence dénote clairement la prépondérance de la réaction (I) dans le mécanisme. Rappelons que dans les conditions expérimentales retenues k_1 est huit fois plus grand que k_2 et que, comme nous l'avons suggéré dans le chapitre précédent la fixation du dioxyde de soufre sur le solide s'effectue principalement suivant la réaction (I) tant que le sorbant reste peu saturé.

Par ailleurs, nous avons noté qu'aucun des modèles ne rend compte d'une manière convenable du rendement partiel en désulfuration sur le premier étage. Il convient néanmoins de remarquer que c'est sur le premier étage que la masse de solide retenue s'est toujours avérée la plus grande. En choisissant une valeur moyenne de la masse retenue pour l'ensemble des quatre étages, nous avons donc sous-estimé cette quantité. De plus, nous avons admis que la concentration C_{Ro} en oxyde de cuivre sur le sorbant introduit dans le premier étage est uniforme, ce qui n'est certainement pas vérifié dans la réalité où la régénération en lit fixe ne permet pas d'atteindre une telle uniformité. Enfin, c'est sur le premier étage que les concentrations en dioxyde de soufre sont les plus faibles et que, par suite, l'erreur sur le rendement expérimental est la plus élevée.

Nous ajouterons encore qu'il est très difficile de comparer entre eux les rendements partiels théoriques et expérimentaux sur chaque étage. En effet, les rendements déduits des modèles cumulent les écarts observés soit sur la concentration du gaz au premier étage, soit sur celle du solide au quatrième étage, soit encore sur ces deux concentrations sur les étages intermédiaires.

III.5 Détermination de la distribution de concentration en cuivre non sulfaté des particules de sorbant

Considérons de nouveau une particule de sorbant ayant séjourné des

durées successives $\tau_1, \tau_2, \ldots, \tau_i$ sur les étages 1, 2,...,i. Cette particule possède des concentrations C_R en oxyde de cuivre et C_S en oxysulfate. La concentration C_A en cuivre non sulfaté sur cette particule est donc

$$C_A = C_R + \frac{1}{2} C_S \tag{131}$$

A partir des équations (92) et (95), nous pouvons exprimer cette concentration C_A en fonction des durées $\tau_1, \tau_2, \ldots, \tau_i$ et des concentrations moyennes du gaz dans l'émulsion sur les différents étages, soit $C_{p1}, C_{p2}, \ldots, C_{pi}$ dans l'hypothèse où le gaz est bien mélangé ou $\overline{C_{p1}}, \overline{C_{p2}}, \ldots, \overline{C_{pi}}$ si le gaz se déplace en écoulement piston.

Nous développerons les calculs correspondants à la première de ces hypothèses et nous déduirons les résultats pour l'autre.

Ainsi, nous obtenons :

$$C_A = \frac{C_{Ro}}{2(k_2-k_1)} \left[(2k_2 - k_1) \exp\left(- k_1 \sum_{j=1}^{i} C_{pj} \overline{\tau}_j\right) - k_1 \exp\left(- k_2 \sum_{j=1}^{i} C_{pj} \overline{\tau}_j\right) \right] \tag{132}$$

qui peut aussi s'exprimer en fonction de C_R

$$C_A = \frac{2k_2 - k_1}{2(k_2-k_1)} C_{Ri} \left[1 - \frac{k_1}{2k_2-k_1} \left(\frac{C_R}{C_{Ro}}\right)^{\frac{k_2}{k_1} - 1} \right] \tag{133}$$

Notons que

$$C_{Ao} = C_{Ro} \tag{134}$$

L'équation (133) peut donc s'écrire :

$$\frac{C_A}{C_{Ao}} = \frac{k_1-2k_2}{2(k_1-k_2)} \frac{C_R}{C_{Ro}} \left[1 + \frac{k_1}{k_1-2k_2} \left(\frac{C_R}{C_{Ro}}\right)^{\frac{k_2}{k_1} - 1} \right] \tag{135}$$

Il existe donc une relation biunivoque entre les concentrations réduites $\frac{C_A}{C_{Ao}}$ en cuivre non sulfaté et $\frac{C_R}{C_{Ro}}$ en oxyde de cuivre pour les particules présentes à chaque instant sur l'étage i.

Si l'on appelle $n_i(C_A)$ la densité de population en particules dans l'étage i dont la concentration en cuivre non sulfaté est C_A, cette densité est aussi égale à celle $n_i(C_R)$ relative aux particules dont la concentration en oxyde est C_R. Elle peut être déterminée à partir du bilan de population sur le domaine de concentration $\lfloor C_R,\ C_R + dC_R \rfloor$ dans l'étage i. Ce bilan est développé dans le paragraphe 2 de l'annexe III. Il conduit à l'équation :

$$\frac{d(n_i\, r_{ii})}{dC_R} + \frac{n_i}{\overline{\tau}} = \frac{n_{i-1}}{\overline{\tau}} \qquad (136)$$

où r_{ii} est la vitesse de disparition de l'oxyde de cuivre R pour des particules ayant une concentration C_R dans l'étage i.

Pour le premier étage, cette équation se réduit à :

$$\frac{d(n_1\, r_{11})}{dC_R} + \frac{n_1}{\overline{\tau}} = 0 \qquad (137)$$

qui s'intègre en

$$n_1(C_R) = \frac{n_o}{k_1 C_{p1} C_{Ro}} \left(\frac{C_R}{C_{Ro}}\right)^{\frac{1}{k_1 C_{p1} \overline{\tau}} - 1} \qquad (138)$$

Pour les autres étages, nous avons établi par récurrence dans l'annexe III que

$$n_i(C_R) = \frac{n_o}{k_1 C_{Ro}} \sum \frac{C_{pj}^{i-2}}{\prod_{\substack{k=1 \\ k\neq j}}^{i} (C_{pj} - C_{pk})} \left(\frac{C_R}{C_{Ro}}\right)^{\frac{1}{k_1 C_{pj} \overline{\tau}} - 1} \qquad (139)$$

où n_o reste défini par l'équation (54).

L'équation (136) est valable quelque soit le modèle considéré. Les équations (138) et (139) correspondent au mélange parfait du gaz dans l'émulsion (MDMPE). Elles peuvent cependant être utilisées directement pour prévoir la distribution de concentration des particules dans le cas où l'on admet l'écoulement piston du gaz à travers l'émulsion (MDEPE) à condition de remplacer les concentrations C_{pi} par les concentrations $\overline{C_{pi}}$. On peut donc écrire dans ce cas :

$$n_1(C_R) = \frac{n_o}{k_1 \overline{C_{p1}} C_{Ro}} \left(\frac{C_R}{C_{Ro}}\right)^{\frac{1}{k_1 \overline{C_{p1}}\,\overline{\tau}} - 1} \qquad (140)$$

et pour $l \neq 1$

$$n_l(C_R) = \frac{n_o}{k_1 C_{Ro}} \sum \frac{C_{pj}^{l-2}}{\prod_{\substack{k=1 \\ k\neq j}}^{l} (\overline{C_{pj}} - \overline{C_{pk}})} \left(\frac{C_R}{C_{Ro}}\right)^{\frac{1}{k_1 \overline{C_{pj}}\,\overline{\tau}} - 1} \qquad (141)$$

Nous avons porté graphiquement sur les figures 21a et 21b les variations des densités de population en particules en fonction de leur concentration réduite $\frac{C_A}{C_{Ao}}$ en cuivre non sulfaté sur chacun des quatre étages du réacteur. Ces figures sont respectivement relatives au modèle MDMPE et au modèle MDEPE.

Nous constatons un résultat apparemment paradoxal sur ces figures : la distribution de concentration en cuivre non sulfaté sur les particules de sorbant est d'autant plus hétérogène que le solide descend dans le réacteur alors que l'on sait que la distribution de temps de séjour global de ces particules devient de plus en plus uniforme.

Ce phénomène montre que ces deux distributions ne sont pas strictement comparables. La distribution $n_l(\tau)$ du temps de séjour global ne correspond en effet qu'à une combinaison des temps de séjour partiels $\tau_1, \tau_2, \ldots, \tau_l$ des particules dans les étages 1, 2,..., l telle que la somme $\sum_{j=1}^{l} \tau_j$ soit égale à τ. Les distributions des concentrations $n_l(C_R)$ ou $n_l(C_A)$ correspondent pour leur part à une combinaison des temps de séjour partiels altérée par les concentrations C_{pj} ou $\overline{C_{pj}}$ sur les différents étages. Cette combinaison est telle que la somme $\sum_{j=1}^{l} \tau_j C_{pj}$ ou $\sum_{j=1}^{l} \tau_j \overline{C_{pj}}$ reste constante pour des valeurs données de C_R ou de C_A.

Or les concentrations C_{pj} augmentent d'étage en étage.

Nous avons montré en calculant des distributions de concentration en cuivre non sulfaté sur les particules du premier étage pour différentes valeurs fictives de la concentration C_{p1} que cette distribution est d'autant plus hétérogène que la concentration choisie est plus grande. Ainsi le résultat observé prouve que l'augmentation des concentrations C_{pj}, sur la distribution des

concentrations en cuivre non sulfaté sur les particules a une influence plus sensible que l'uniformisation que l'on pourrait attendre de la multiplication du nombre d'étages.

Ce résultat est sans conséquence dans le cas du traitement des gaz, mais ses conséquences seraient certainement plus importantes pour des réactions de traitement de solide.

- CONCLUSION -

Dans ce chapitre, nous avons développé quatre modèles pour traduire le comportement du réacteur multiétagé que nous avons utilisé. Tous ces modèles se déduisent des modèles d'ORCUTT et DAVIDSON. Toutefois, ils prennent en compte les distributions de temps de séjour et de concentration des particules solides.

Ils conduisent tous à des prédictions satisfaisantes des rendements globaux, bien que le modèle diphasique à écoulement piston du gaz dans l'émulsion s'avère sans doute le plus performant.

Cependant les prédictions diffèrent plus entre elles par la nature de l'hypothèse sur le comportement hydrodynamique du gaz que par le fait que l'on distingue ou non deux phases dans le réacteur. Il apparaît aussi que grâce d'une part au mélange parfait du gaz provenant des deux phases à la sortie de chaque couche et d'autre part à l'intensité de l'échange de gaz entre les bulles et l'émulsion liée au faible diamètre des bulles dans les couches minces, le réacteur fluidisé multiétagé se comporte comme une cascade de réacteurs homogènes.

Le calcul de la distribution des concentrations en cuivre non sulfaté sur les particules présentes dans les différents étages du réacteur nous a permis de montrer que contrairement à ce que l'on pense généralement, cette distribution est de moins en moins uniforme à mesure que le solide descend dans le réacteur. Ce résultat est dû à une augmentation parallèle des concentrations C_{pi} ou $\overline{C_{pi}}$ dans les étages du réacteur.

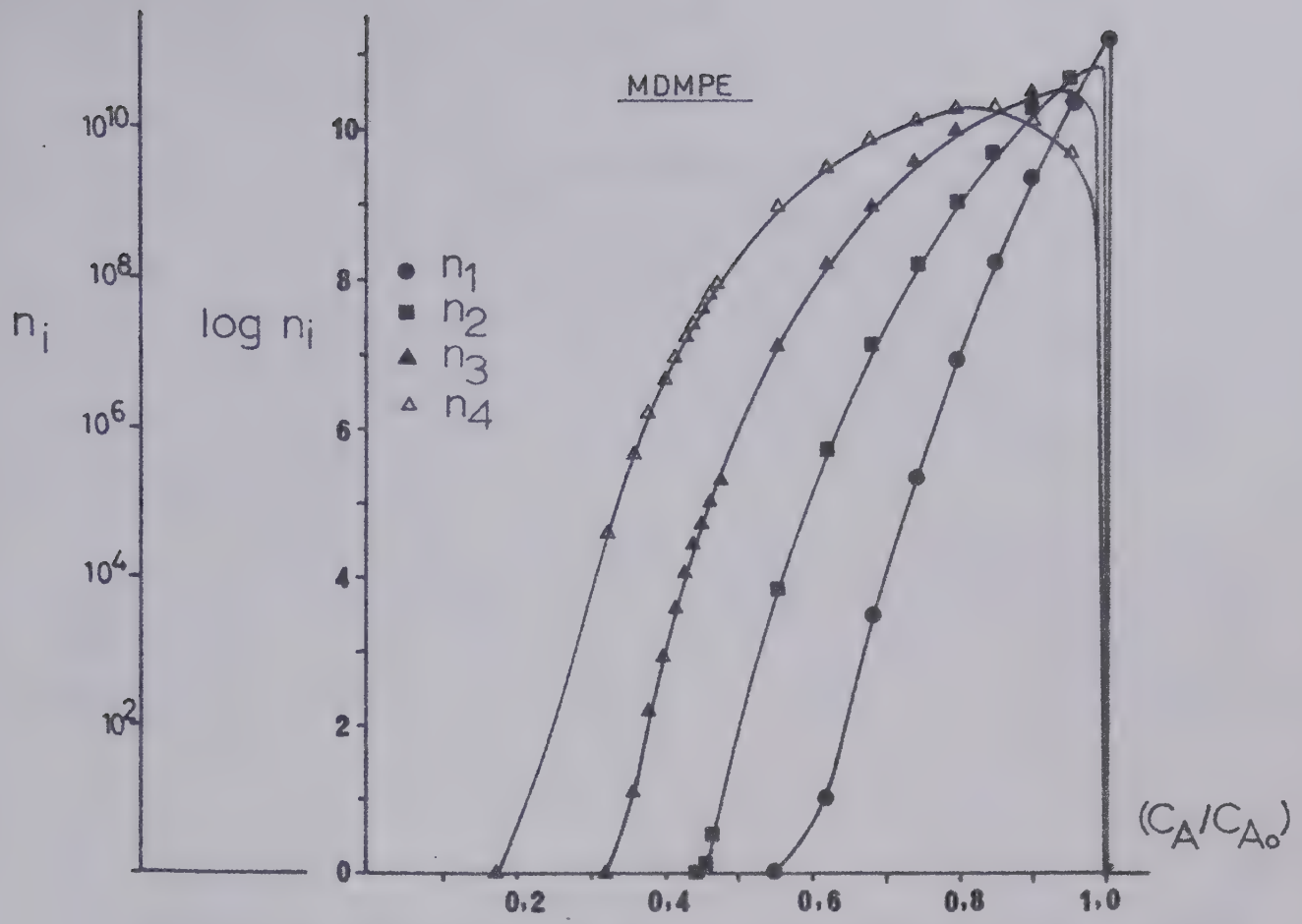


FIG.21a.- Distribution de la concentration en cuivre non sulfaté.

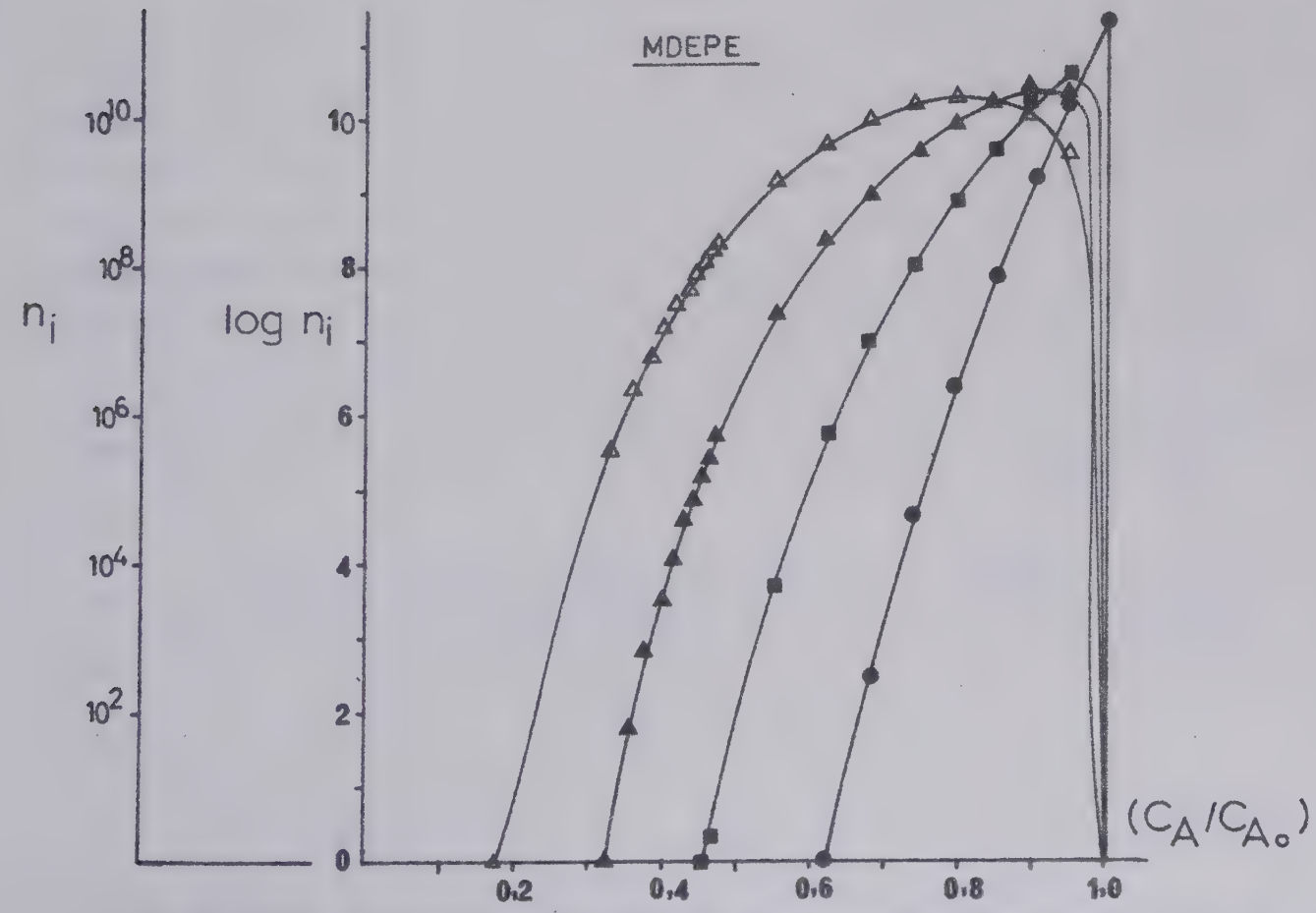


FIG. 21b.- Distribution de la concentration en cuivre non sulfaté.

- CONCLUSION GENERALE -

En abordant ce travail nous nous étions fixé deux buts :

- étudier les performances de la mise en oeuvre de la réaction de désulfuration de l'air par sorption chimique du dioxyde de soufre sur de l'alumine imprégnée d'oxyde de cuivre circulant en continu à contre-courant du gaz dans le réacteur,

- développer des modèles rendant compte du comportement du réacteur en introduisant dans ces modèles les distributions de temps de séjour et des concentrations des particules, et réaliser une évaluation de ces modèles en comparant leurs prédictions aux résultats enregistrés lors des expériences.

Nous avons dû tout d'abord effectuer une étude destinée à mettre au point un système de circulation des particules solides entre les étages. A cet effet, nous avons conçu un type particulier de goulottes constituées d'un tube cylindrique terminé à son extrêmité inférieure par une réduction conique permettant de limiter le passage du gaz et d'éviter ainsi le phénomène parasite de pistonnage.

Nous avons entre entreprise l'examen des performances du réacteur en étudiant simultanément l'influence du débit de sorbant, du débit du gaz et de la hauteur des déverses suivant une planification factorielle des expériences, puis l'influence de la température et celle de la concentration en dioxyde de soufre dans le gaz à traiter. Nous avons obtenu des rendements globaux en désulfuration compris entre 48 et 98% moyennant des pertes de charge n'ayant jamais excédé 38 mm d'eau. Les concentrations en dioxyde dans les effluents quittant le réacteur ont été généralement très inférieures à 1000 ppm. Ainsi le procédé apparaît tout à fait exploitable pour le traitement d'effluents gazeux sulfurés de l'industrie. Cependant, dans le cas de fumées il conviendrait de s'assurer que le monoxyde de carbone et la vapeur d'eau n'altèrent pas la cinétique de la réaction.

Nous avons observé une diminution sensible des rendements lorsque le débit gazeux et la concentration en dioxyde de soufre à l'entrée du réacteur augmentent.

Par contre les rendements varient comme le débit de solide, la hauteur de déverse et la température. Ces résultats peuvent être expliqués d'un point physicochimique à partir du mécanisme réactionnel proposé par BEST.

En exploitant les variations des rendements avec la concentration, nous avons pu déterminer l'influence du nombre d'étages.

Finalement, nous avons développé des modèles de réacteur basés sur les hypothèses d'ORCUTT et DAVIDSON concernant le comportement hydrodynamique des couches fluidisées. En nous appuyant sur des bilans de population nous avons pu introduire l'hétérogénéité des concentrations des particules présentes à chaque instant dans le réacteur. Nous avons aussi simplifié ces modèles en supposant que du point de vue de la réaction chaque étage se comportait comme un milieu monophasique. Nous avons alors comparé les prédictions des différents modèles avec les résultats obtenus lors des expériences.

Tous les modèles induisent à des prédictions raisonnables et nous avons pu constater que les modèles monophasiques donnent des résultats pratiquement identiques à ceux fournis par les modèles diphasiques, la principale distinction entre les modèles provenant uniquement de l'hypothèse formulée pour décrire le comportement hydrodynamique du gaz.

Nous avons conclu que le transfert de matière entre les bulles et l'émulsion est sans doute élevé mais surtout que le mélange du gaz au-dessus de chaque étage inhibe le court-circuit partiellement aéré par les bulles. C'est l'un des principaux avantages des réacteurs multiétagés.

Néanmoins, nous avons remarqué que les résultats théoriques s'écartaient des résultats expérimentaux pour les débits de solide les plus élevés. La circulation du solide peut affecter le comportement hydrodynamique de la couche. Cependant, ce fait devrait être précisé par des études spécifiques de la distribution de temps de séjour des particules solides dans les colonnes de fluidisation.

Enfin, en calculant les distributions de concentration en cuivre non sulfaté sur les particules présentes à chaque instant sur les différents étages du réacteur, nous avons mis en évidence un résultat apparemment paradoxal : la distribution de concentration sur les particules devient de moins en moins

uniforme à mesure que le solide descend dans le réacteur. Ce résultat peut être facilement expliqué par le fait que la concentration en SO_2 dans le gaz augmente d'étage en étage et modifie ainsi la vitesse de disparition de l'oxyde de cuivre. Cette observation nous paraît très importante pour les opérations de traitement chimique des solides.

/BIBLIOGRAPHIE/

(1) DAUTZENBERG F.M. et NADER J.E., Chem. Eng. Progr., 67, 8, 1971

(2) BARRETEAU D., Thèse de Dr-Ing., Université Paul Sabatier, Toulouse, 1977

(3) VAN HOUTE G., Office International de la Librairie, 2050 Bruxelles, 1973

(4) SLACK A.V. et HOLLIDEN G.A., Pollution Technology Review, 21, 1975

(5) MC CREA D.H., FORNEY A.V. et MYERS J.G., Journal of Air Pollution Control Assoc., 20, 819, 1970

(6) BEST R.J., Ph. D. Thesis, University College, London, 1974

(7) BEST R.J. et YATES J.G., Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev., 15, 2, 1976

(8) YATES J.G., The Chemical Eng., 303, 671-7, 1975

(9) GRACE J.R., A.I.Ch.E. Symposium Series, 67, 116, 159-67, 1971

(10) LEWIS W.K., GUILLILAND E.R. et GLASS W., A.I.Ch.E. J., 5, 419, 1959

(11) KUNII D. et LEVENSPIEL O., Fluidization Engineering, John Wiley, 1969

(12) MAY W.G., Chem. Eng. Progr., 55, 12, 49, 1959

(13) DAVIDSON J.F. et HARRISON D., Fluidised Particles, Cambridge University Press., 1963

(14) LANNEAU K.P., Trans. Inst. Chem. Eng., 38, 125, 1960

(15) GOMEZPLATA A. et SHUSTER W.W., A.I.Ch.E. J., 6, 454, 1960

(16) VAN DEEMTER J.J., Chem. Eng. Sci., 13, 143, 1961

(17) MAMURO T. et MUCHI I., Intern. Chem. Eng., 5, 732, 1965

(18) MIREUR J.P. et BISCHOFF K.B., A.I.Ch.E. J., 13, 839, 1967

(19) VAN DEEMTER J.J., In "Proceeding of the International Symposium on Fluidization", p. 334, Netherland Univ. Press., Amsterdam, 1967

(20) KATO K. et WEN C.Y., Chem. Eng. Sci., 24, 1351, 1969

(21) CHIBA T. et KOBAYASHI H., Chem. Eng. Sci., 25, 1375, 1970

(22) ORCUTT J.C., DAVIDSON J.F. et PIGFORD R.L., Chem. Eng. Progress. Symp. Series, 38, 58, 1, 1962

(23) ROWE P.N., Chem. Eng. Progress., 60, 3, 75, 1964

(24) PARTRIDGE B.A. et ROWE P.N., Trans. Inst. Chem. Eng., 44, 335, 1966

(25) TOOR F.D. et CALDERBANK P.H., In "Proceeding of the International Symposium on Fluidization", Netherland Univ. Press, Amsterdam, p. 373, 1967

(26) HOVMAND S. et DAVIDSON J.F., Trans. Inst. Chem. Eng., 46, 190, 1968

(27) DAVIDSON J.F. et HARRISON D., Fluidization, Acedemic Press. London, 1971

(28) MORI S. et WEN C.Y., A.I.Ch.E. J., 21, 1, 109-115, 1975

(29) ROWE P.N., Chem. Eng. Sci., 31, 285-8, 1976

(30) BARRETEAU D., LAGUERIE C. et ANGELINO H., In "Conference Eng. Foundation Fluidization II, Cambridge 1978

(31) HENGL G., Thèse Dr d'Université, Toulouse, 1975

(32) VIZCARRA-MENDOZA M., BARRETEAU D. et LAGUERIE C., In "1er Congreso Mediterraneo de Ingenieria Quimica", nov. 1978, Barcelona, Espana

(33) DAVIES O.L., Design and Analysis of Industrial Experiments, London, Oliver et Boyd., 1954

(34) BOWKER A.H. et LIEBERMAN G.J., Méthodes statistiques de l'Ingénieur, Dunod, 1965

(35) SMITH J.M., Chemical Engineering Kinetics, Mc Graw-Hill, Chem. Eng. Series, 1970

/NOMENCLATURE/

A	aire de section droite du réacteur	(L^2)
A_1	constante d'Arrhénius pour la réaction (I)	$(L^3T^{-1}mol^{-1})$
A_2	constante d'Arrhénius pour la réaction (II)	$(L^3T^{-1}mol^{-1})$
a_o, a_I, a_{Ij}, a_{123}	coefficients du modèle polynomial	( )
C	constante de l'équation de BET	( )
C_A	concentration en cuivre non sulfaté	$(mol\ L^{-3})$
C_b	concentration en SO_2 dans le gaz de la phase bulle	$(mol\ L^{-3})$
C_e	concentration en SO_2 à l'entrée du réacteur	$(mol\ L^{-3})$
C_I	concentration en SO_2 dans le gaz quittant l'étage I	$(mol\ L^{-3})$
C_p	concentration en SO_2 dans le gaz de la phase émulsion	$(mol\ L^{-3})$
C_R	concentration en CuO, CuO sur le sorbant	$(mol\ L^{-3})$
C_S	concentration en CuO, $CuSO_4$ sur le sorbant	$(mol\ L^{-3})$
C_s	concentration en SO_2 à la sortie du réacteur	$(mol\ L^{-3})$
D	diffusivité du SO_2 dans l'air	(L^2T^{-1})
D_{Bo}	diamètre de bulle au distributeur	(L)
D_B	diamètre de bulle	(L)
D_{max}	diamètre maximum de bulle	(L)
D_T	diamètre du réacteur	(L)
d_{si}	diamètre des particules de solide pour le tamis i	(L)
$\overline{d}_s$	diamètre moyen des particules de solide	(L)
E_1	énergie d'activation pour la réaction (I)	$(ML^2T^{-2}mol^{-1})$
E_2	énergie d'activation pour la réaction (II)	$(ML^2T^{-2}mol^{-1})$
g	accélération de la pesanteur	(LT^{-2})
H	hauteur de la couche expansée	(L)
H_{mf}	hauteur de la couche au minimum de fluidisation	(L)
k	constante de vitesse	$(L^3T^{-1}mol^{-1})$

k'	nombre d'unités de réaction dans la couche	( )
k_1	constante de vitesse pour la réaction (I)	$(L^3T^{-1}mol^{-1})$
k_2	constante de vitesse pour la réaction (II)	$(L^3T^{-1}mol^{-1})$
k'_l	nombre d'unités de réaction dans l'étage l	( )
L	hauteur de déverse	(L)
M	masse molaire de la substance adsorbé	$(M\ mol^{-1})$
M_e	concentration en soufre total sur le sorbant	$(mol\ L^{-3})$
m_e	concentration en sulfate sur le sorbant	$(mol\ L^{-3})$
M_l	concentration en soufre total sur l'étage l	$(mol\ L^{-3})$
m_l	concentration en sulfate sur l'étage l	$(mol\ L^{-3})$
m_{1l}	constante	(L^{-1})
m_{2l}	constante	(L^{-1})
N_o	nombre d'Avogadro	( )
N_e	nombre d'étages du réacteur	( )
$\mathcal{N}$	nombre de particules solides introduites par unité de temps	(T^{-1})
N_B	nombre de bulles par unité de volume de couche	(L^{-3})
n	densité de population de particules par unité de temps	$(M^{-1}T^{-1})$
n_d	nombre de trous au distributeur	( )
P	pression partielle de l'espèce adsorbé	$(ML^{-1}T^{-2})$
ΔP_l	perte de charge dans l'étage l	$(ML^{-1}T^{-2})$
P°	tension de vapeur de l'espèce adsorbé	$(ML^{-1}T^{-2})$
P_M	masse de la prise d'essai	(M)
p_M	masse du précipité de sulfate de Baryum	(M)
P_m	masse de la prise d'essai	(M)
p_m	masse du précipité du sulfate de Baryum	(M)
Q	flux net de transfert de matière bulle-émulsion	$(L^{-3}T^{-1})$

$\hat{Q}_G$	débit massique de gaz	(MT^{-1})
Q_G	débit volumique de gaz	(L^3T^{-1})
Q_S	débit massique de solide	(MT^{-1})
R	constante des gaz	$(ML^2T^{-2}\ \theta^{-1}\ mol^{-1})$
r_1	vitesse de disparition du SO_2 suivant la réaction (I)	$(mol\ L^{-3}T^{-1})$
r_2	vitesse de disparition de SO_2 suivant la réaction (II)	$(mol\ L^{-3}T^{-1})$
r_{11}	vitesse de disparition du CuO, CuO sur l'étage I	$(mol\ L^{-3}T^{-1})$
S_g	aire de surface spécifique du solide par unité de masse	(L^2M^{-1})
S_I, S_{IJ}, S_{123}	sommes des carrés des variabilités	( )
S_o	somme des carrés des réponses théoriques au point central	( )
S_{LF}	manque d'ajustement du modèle	( )
S_E	somme des carrés des erreurs	( )
S_q	somme des moyennes quadratiques des effets ou interactions non négligeables	( )
S_R	somme résiduelle	( )
s_{LF}	variance de manque d'ajustement	( )
T	température du système	(θ)
T_{ge}	température d'entrée du gaz	(θ)
T_{pe}	température d'entrée du solide	(θ)
t	temps	(T)
U_B	vitesse d'ascension d'une bulle	(LT^{-1})
U	vitesse superficielle du gaz dans le réacteur	(LT^{-1})
U_{mf}	vitesse minimale de fluidisation	(LT^{-1})
V	volume adsorbé à l'équilibre	(L^3)
V_B	volume d'une bulle	(L^3)
V_p	volume des pores	(L^3M^{-1})
v	volume normal du gaz dans des conditions normales	(L^3)

X	nombre d'unités de transferts bulle-émulsion	( )
X_1, X_2, X_3	variables réduites	( )
Y_G	rendement global en désulfuration	( )
Y_{Gc}	rendement global en désulfuration calculé à partir des modèles	( )
Y_{Ge}	rendement global en désulfuration expérimental	( )
$\hat{Y}_G$	rendement global calculé à partir de l'équation (34)	( )
Y_G^*	rendement global calculé à partir de l'équation (36)	( )
Y_I	rendement partiel en désulfuration pour l'étage I	( )
Z_{1I}	masse de soufre éliminée du courant gazeux par unité de temps dans l'étage I	(MT^{-1})
Z_{2I}	masse de soufre fixée sur le sorbant par unité de temps	(MT^{-1})
Z_{3I}	masse de soufre fixée sur le sorbant par unité de temps	(MT^{-1})
Z_{1G}	masse globale de soufre éliminée du courant gazeux par unité de temps	(MT^{-1})
Z_{2G}	masse globale de soufre fixée par unité de temps	(MT^{-1})
Z_{3G}	masse globale de soufre fixée par unité de temps	(MT^{-1})
Z_{max}	quantité maximale de soufre qui peut être fixée sur le sorbant par unité de temps	(MT^{-1})
z	niveau dans la couche par rapport au distributeur	(L)
W_I	masse de solide retenue dans l'étage I	(M)
W	masse moyenne de solide retenue sur un étage	(M)
W_t	masse de solide retenue dans le réacteur	(M)

/LETTRES GRECQUES/

α	surface occupée par une molécule d'espèce adsorbé	
$\alpha_{12...I}$	fraction de densité de population en particules	
β	fraction de gaz qui traverse la couche sous forme de bulles	( )
ρ	masse volumique de l'espèce à l'état adsorbé	(ML^{-3})
ρ_g	masse volumique du gaz	(ML^{-3})
ρ_s	masse volumique des particules	(ML^{-3})
ρ_{SO_2}	masse volumique du SO_2	(ML^{-3})
ε_I	erreur aléatoire	( )
τ_G	temps de contact gaz-solide	(T)
$\bar{\tau}$	temps de séjour moyen des particules sur un étage	(T)
τ_I	temps de séjour d'une particule dans l'étage I	(T)

ANNEXE I

/ETUDE DU COMPORTEMENT HYDRODYNAMIQUE DU REACTEUR MULTIETAGE/

1 - APPAREILLAGE -

L'étude a été réalisée dans une colonne en altuglass de 96 mm de diamètre constituée de 3 éléments superposables de 300 mm de hauteur. Chaque élément a été équipé à l'origine d'un distributeur "à billes" constitué par une couche de 20 mm d'épaisseur de billes d'acier de 1,5 mm de diamètre, reposant sur une plaque perforée dont la porosité est de 25%. Nous avons tout d'abord utilisé comme goulottes des tubes droits de 14 et de 35 mm de diamètre puis des tubes terminés par une réduction conique. Nous avons fluidisé les particules d'alumine employées ensuite pour l'étude de la réaction.

2 - EXPERIENCES -

Nous avons fait varier le débit de gaz, le débit de solide et la hauteur des déverses et nous avons mesuré les pertes de charge subies par l'air à travers chaque étage, les hauteurs des différentes couches expansées et au repos, avant et après la manipulation, ainsi que la hauteur de solide dans les goulottes par rapport au niveau du lit fluidisé[1].

L'utilisation des goulottes droites n'a pas permis d'obtenir des conditions satisfaisantes de fonctionnement. Les phénomènes que nous avons observés sont décrits dans le paragraphe III.2 du chapitre II.

C'est ce qui nous a contraint à utiliser des tubes cylindriques de 14 mm de diamètre terminés à leur extrémité inférieure par une réduction conique dont l'angle au sommet est de 20 degrés et ayant 9 mm de diamètre dans leur section la plus étroite. Ce système améliore très sensiblement le fonctionnement de l'appareil.

3 - RESULTATS OBTENUS AVEC LES GOULOTTES A REDUCTION CONIQUE -

Outre l'examen qualitatif des conditions de fonctionnement du système, nous avons déterminé la quantité de solide retenue sur chaque étage à partir de la connaissance de la perte de charge subie par le gaz à travers la couche.

En supposant la couche fluidisée dans des conditions normales, nous pouvons en effet écrire :

$$W_I = A \times \Delta P_{LI} \qquad (A1)$$

Les mesures nous fournissent la valeur de la perte de charge totale à travers la couche ΔP_I et à travers le distributeur ΔP_{dI}. On peut calculer la perte de charge à travers la couche I par la relation :

$$\Delta P_{LI} = \Delta P_I - \Delta P_{dI} \qquad (A2)$$

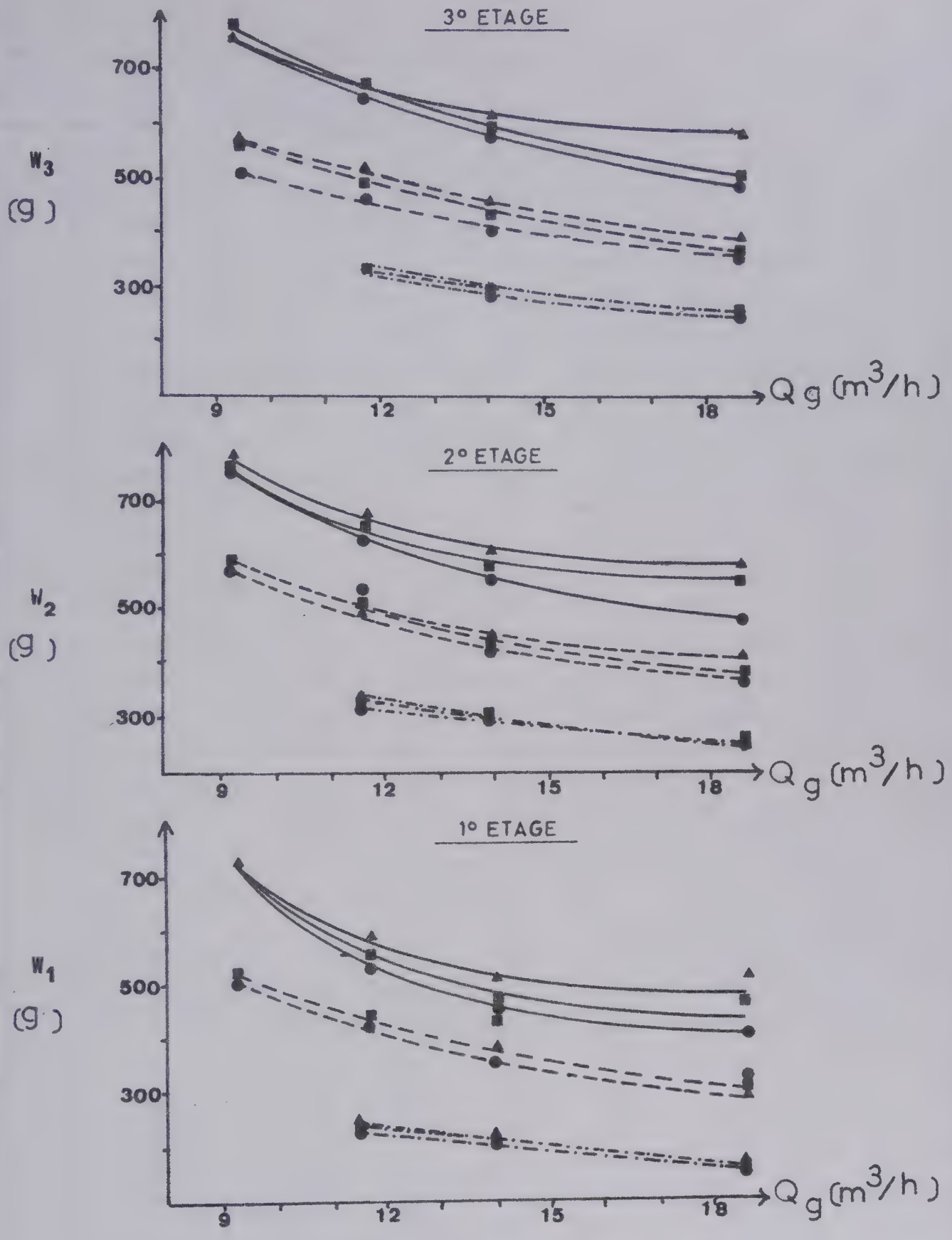
La perte de charge à travers le distributeur qui, rappelons-le, est constitué d'une couche fixe de particules sphériques peut être déterminée à partir de l'équation d'ERGUN[2] :

$$\frac{\Delta P_{dI}}{L_{dI}} = 150 \frac{(1-\varepsilon_d)^2}{\varepsilon_d^3} \frac{\mu U}{d_d^2} + 1{,}75 \frac{1-\varepsilon_d}{\varepsilon_d^3} \frac{\rho_g U^2}{d_d} \qquad (A3)$$

Nous avons vérifié que les masses de solides W_I calculées suivant cette procédure étaient en bon accord avec celles que l'on peut mesurer en soutirant le solide des différents étages à la fin des expériences. La différence entre les masses de solide calculées et celles mesurées est en moyenne de 5%. Elle reste toujours inférieure à 10%.

Les données expérimentales sont présentées sur le tableau A1.

Nous avons porté sur les figures A1, A2 et A3 les variations de la masse des particules retenues respectivement sur les étages 1, 2 et 3 en fonction du débit d'air pour différentes valeurs de hauteurs des déverses et des débits de solide.



Q_s: •1750, ■3250, ▲4900 g /h .

L=12cm. ——, L=8.0cm. - - - -, L=4.0cm. — · — · — .

FIG.A-1, A-2, A-3.-Variation de la masse de solide retenue sur les etages en fonction du debit de gaz.

Q_G (m^3/h)	U_o/U_{mf}	Q_S (g/h)	L (cm)	ΔP_1 (gr/cm^2)	ΔP_2 (gr/cm^2)	ΔP_3 (gr/cm^2)	H_1 (cm)	H_2 (cm)	H_3 (cm)	h_1 (cm)	h_2 (cm)	$H_{0,1}$ (cm)	$H_{0,2}$ (cm)	$H_{0,3}$ (cm)
9,3	1,25	1750	12	9,5	9,5	10,5	11,3	11,3	12,0	16,0	16,0	10,5	10,6	11,5
11,7	1,56	1750	12	7,9	7,9	7,9	10,0	10,0	10,0	12,0	12,0	8,5	8,5	8,5
14,0	1,86	1750	12	7,0	6,6	6,4	9,5	9,5	9,5	10,0	10,0	8,0	7,5	7,0
18,6	2,50	1750	12	5,6	5,6	5,7	9,0	9,0	9,0	10,0	10,0	6,0	6,0	6,0
9,3	1,25	3250	12	9,7	9,6	10,4	11,6	11,3	12,0	16,0	16,0	11,0	10,7	11,1
11,7	1,56	3250	12	8,4	8,0	7,9	11,0	10,5	10,0	12,0	12,0	9,0	9,0	9,0
14,0	1,86	3250	12	7,2	7,0	6,9	9,5	9,0	9,0	11,0	11,0	7,5	7,5	7,5
18,6	2,50	3250	12	5,9	6,5	6,6	9,5	9,0	9,0	10,0	10,0	6,5	6,5	6,5
9,3	1,25	4900	12	9,4	9,8	10,2	11,5	11,5	11,5	16,0	16,0	11,0	11,0	11,0
11,7	1,56	4900	12	8,4	8,4	8,4	10,5	10,5	10,5	14,0	14,0	9,5	9,0	9,0
14,0	1,86	4900	12	7,5	7,5	7,3	9,5	9,5	9,5	12,0	12,0	8,0	7,7	7,5
18,6	2,50	4900	12	6,1	7,0	7,3	10,0	10,0	10,0	12,0	12,0	7,0	7,0	7,0
9,3	1,25	1750	8	5,9	6,9	7,4	7,3	7,8	8 3	12,0	12,0	6,5	7,4	8,0
11,7	1,56	1750	8	5,3	5,9	6,2	7,0	7,0	7,0	9,0	9,0	6,0	6,0	6,5
14,0	1,86	1750	8	4,5	4,7	4,9	6,0	6,0	6,0	8,0	8,0	5,0	5,0	5,0
18,6	2,50	1750	8	3,7	3,9	4,3	5,5	5,5	5,5	8,0	8,0	4,0	4,0	4,0
9,3	1,25	3250	8	6,8	7,2	7,4	8,0	8,0	8,0	12,0	12,0	8,0	8,0	8,0
11,7	1,56	3250	8	5,7	5,9	6,2	7,5	7,5	7,5	10,0	10,0	6,4	6,5	6,4
14,0	1,86	3250	8	4,9	4,9	4,9	6,5	6,5	6,5	8,0	8,0	5,0	5,0	5,0
18,6	2,50	3250	8	3,8	4,1	4,2	6,0	6,0	6,0	8,0	8,0	4,2	4,2	4,2
9,3	1,25	4900	8	6,8	7,2	7,2	8,0	8,0	8,0	12,0	12,0	7,5	7,5	7,5
11,7	1,56	4900	8	6,1	6,4	6,0	7,5	7,5	7,5	12,0	12,0	6,5	6,5	6,5
14,0	1,86	4900	8	5,2	5,0	4,9	7,0	6,5	6,5	8,0	8,0	5,5	5,5	5,5
18,6	2,50	4900	8	4,2	4,5	4,6	6,5	6,0	6,0	8,0	8,0	4,5	4,5	4,5
11,7	1,56	1750	4	3,2	3,2	3,3	4,0	4,0	4,0	7,0	7,0	3,5	3,5	3,5
14,0	1,86	1750	4	2,7	2,8	2,8	3,8	3,8	3,8	6,5	6,5	3,0	3,0	3,0
18,6	2,50	1750	4	2,1	2,1	2,1	3,5	3,5	3,5	6,0	6,0	2,3	2,3	2,3
11,7	1,56	3250	4	3,4	3,4	3,5	4,0	4,0	4,0	7,0	7,0	3,5	3,5	3,5
14,0	1,86	3250	4	2,9	2,9	2,9	4,0	4,0	4,0	6,0	6,0	3,0	3,0	3,0
18,6	2,50	3250	4	2,3	2,3	2,3	4,0	4,0	4,0	6,0	6,0	2,5	2,5	2,5
11,7	1,56	4900	4	3,5	3,5	3,6	4,5	4,5	4,5	7,5	7,5	3,5	3,5	3,5
14,0	1,86	4900	4	2,9	2,9	2,9	4,5	4,5	4,5	6,0	6,0	3,0	3,0	3,0
18,6	2,50	4900	4	2,3	2,3	2,3	4,0	4,0	4,0	6,0	6,0	2,5	2,5	2,5

TABLEAU A1 : DONNEES EXPERIMENTALES

Nous remarquons qu'à débit de solide et hauteur de déverse fixés, une augmentation du débit de gaz se traduit par une diminution de la perte de charge sur chaque étage et de la masse des particules retenues. Ce résultat s'explique facilement par une augmentation du degré de vide global de la couche avec le débit de gaz. La hauteur de couche restant limitée par la hauteur de déverse, il en résulte une diminution du volume occupé par le solide sur chaque étage. Ainsi le temps de séjour moyen du solide dans l'ensemble de la colonne est-il plus faible pour les valeurs les plus élevées du débit de gaz.

A titre d'illustration nous avons porté sur les figures A4 et A5 les variations de la masse de solide retenue sur le deuxième étage respectivement en fonction du débit de solide et de la hauteur de déverse pour différentes valeurs des autres paramètres. Nous constatons une très faible variation de la rétention des particules avec le débit d'alimentation en solide, ce qui dénote donc une excellente circulation du solide dans la colonne. Nous remarquons que bien évidemment la masse de solide retenue augmente avec la hauteur des déverses. On peut d'ailleurs considérer qu'elle est proportionnelle à cette hauteur, les écarts observés étant principalement liés à la précision de la méthode de mesure.

Nous pouvons encore noter sur le tableau A1 que dans des conditions de fonctionnement identiques les hauteurs de solide h_l dans les goulottes par rapport au niveau des couches fluidisées sont égales et qu'elles ne dépendent pratiquement pas du débit de solide. Un bilan de pressions montre facilement que cette hauteur correspond à la perte de charge totale subie par le gaz sur le plateau supérieur. Si l'on admet que le degré de vide de la couche de solide contenue dans la goulotte est le même que celui du solide fluidisé sur le plateau correspondant, on peut écrire que :

$$\frac{h_{o,l}}{\Delta P_{l+1}} = \frac{H_{o,l}}{\Delta P_{Ll}} \qquad (A4)$$

Nous avons calculé les valeurs de h_l à partir de la relation (A4) et nous les avons comparées aux valeurs mesurées lors des expériences. L'écart est en moyenne de 15% et ne dépasse pas 30%. Ces différences s'expliquent

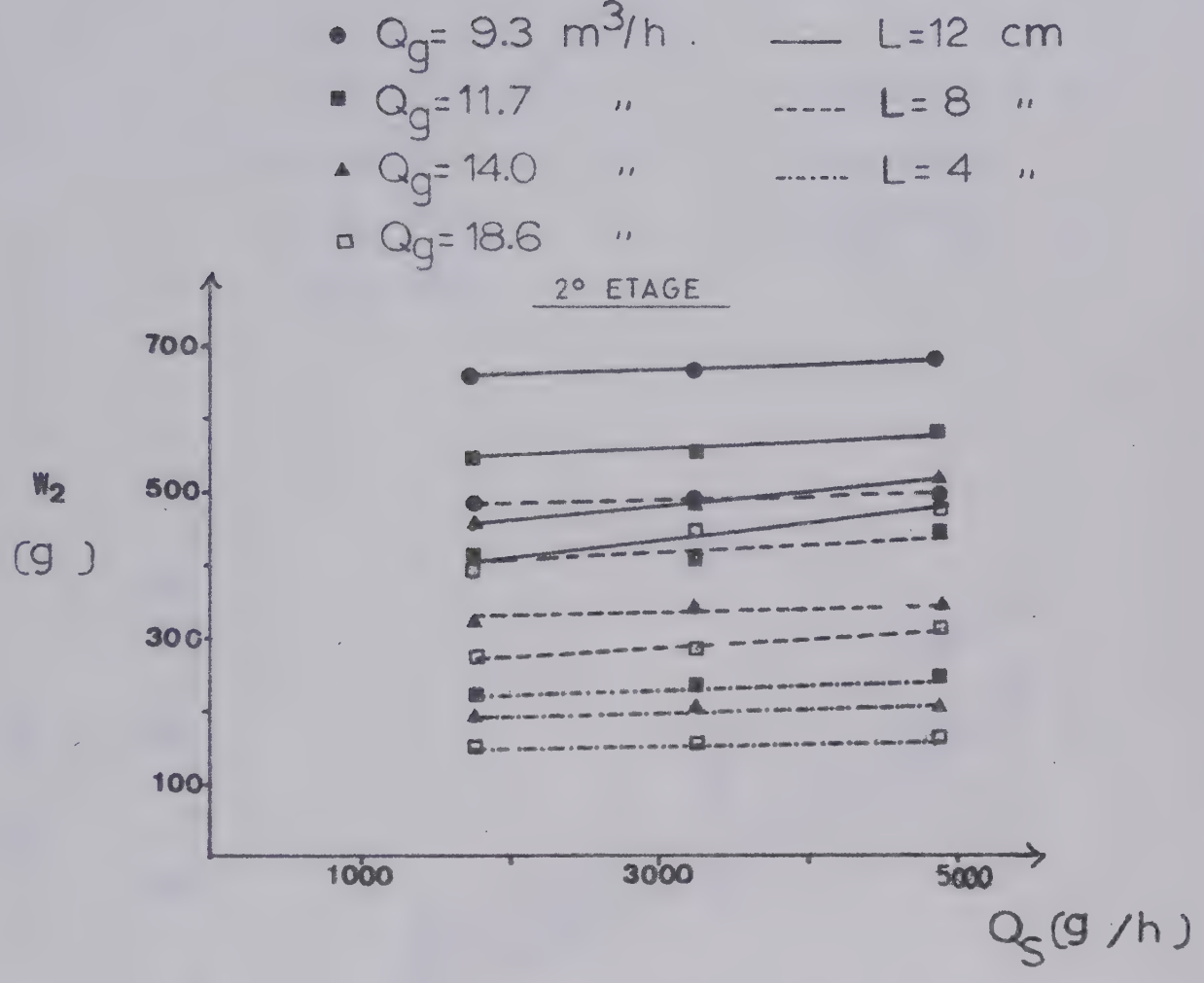


FIG. A-4.-Variation de la masse de solide retenue sur le deuxième étage en fonction du débit de solide.

- Q_g= 9.3 m^3/h . —— Q_s=1750 g /h .
- Q_g= 11.7 " ---- Q_s=3250 "
- Q_g= 14.0 " ----- Q_s=4900 "
- Q_g= 18.6 "

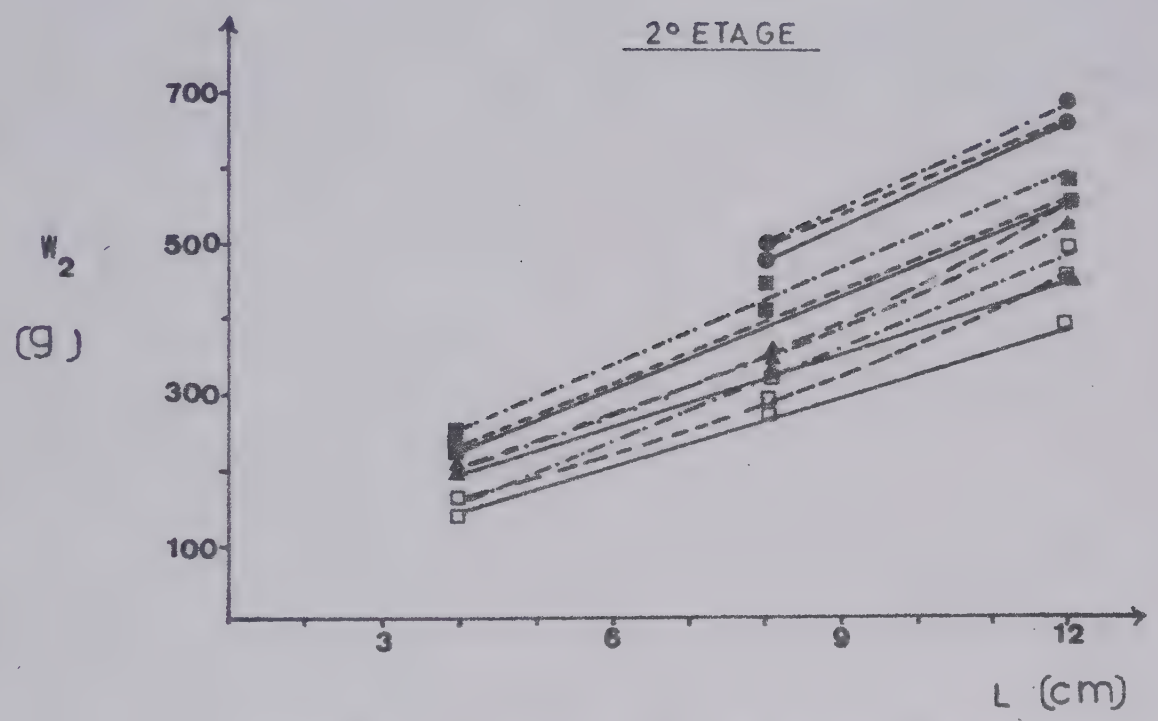


FIG. A - 5.- Variation de la masse de solide retenue sur le deuxième étage en fonction de la hauteur de déverse.

très facilement d'une part par la difficulté à mesurer précisément h_1 et H_1 et d'autre part par le fait que le degré de vide dans la goulotte n'est certainement pas égal au degré de vide global dans la couche proprement dite.

4 - -UTILISATION D'UNE PLAQUE PERFOREE COMME DISTRIBUTEUR -

Le distributeur à billes que nous avons primitivement utilisé s'est avéré d'un fonctionnement délicat. Il a souvent été colmaté par des fines ou même des particules qui s'insèrent dans les interstices. C'est pourquoi nous avons finalement choisi d'employer des plaques perforées.

Nous avons refait quelques expériences afin d'examiner si ce changement de distributeur entraînait des perturbations dans le fonctionnement de la colonne. Nous avons pu constater qu'il n'en était rien et que les résultats enregistrés avec un distributeur "à billes" restaient valables avec un distributeur à plaque perforée.

- REFERENCES -

(1) VIZCARRA-MENDOZA M., BARRETEAU D. et LAGUERIE C.
"Utilizacion de un reactor fluidizado multietapas en una reaccion de desulfuracion"
Congrès Méditerranéen de Génie Chimique, Barcelone (Esp.), Nov. 1978

(2) KUNII D. et LEVENSPIEL O.
"Fluidization Engineering"
Wiley (New York), 1969

- NOMENCLATURE -

A	aire de section droite de la colonne	(L^2)
d_d	diamètre des billes constituant le distributeur	(L)
$h_{o,i}$	hauteur de solide au repos dans la goulotte de l'étage i	(L)
$H_{o,i}$	hauteur de couche au repos sur l'étage i	(L)
H_i	hauteur de couche expansée sur l'étage i	(L)
L_{di}	hauteur de la couche de billes constituant le distributeur	(L)
U	vitesse superficielle du gaz	(LT^{-1})
W_i	masse de solide retenue sur l'étage i	(M)
ΔP_i	perte de charge à travers l'étage i	(ML^{-2})
ΔP_{di}	perte de charge à travers le distributeur de l'étage i	(ML^{-2})
ΔP_{Li}	perte de charge à travers la couche fluidisée de l'étage i	(ML^{-2})
ε_d	degré de vide de la couche de billes constituant le distributeur	$(\ )$
μ	viscosité du gaz	$(ML^{-1}T^{-1})$
ρ_g	masse volumique du gaz	(ML^{-3})

ANNEXE II

/PRECISION DES RESULTATS/

1 - PRECISION DES ANALYSES DE GAZ PAR INFRA-ROUGE -

La Société Beckman qui a construit l'appareil annonce une précision de 1% sur la mesure des concentrations. En fait la lecture d'une concentration s'effectue à la division près sur le cadran de l'appareil.

Ainsi, en se reportant à la courbe d'étalonnage présentée sur la figure A6, on peut estimer que la précision ΔC des concentrations inférieures à 100 ppm n'excède pas 15 ppm. Quant aux concentrations supérieures à 1500 ppm elles sont mesurées à 25 ppm près. On peut donc admettre que l'erreur relative commise sur la mesure des concentrations les plus élevées dans le gaz est de l'ordre de 1 à 2%, tandis que l'erreur relative assortie aux concentrations inférieures à 100 ppm peut dépasser 15%.

2 - PRECISION DES RENDEMENTS EN DESULFURATION -

2.1 Rendement partiel

Le rendement partiel en désulfuration sur l'étage i du réacteur est défini par la relation (22) du chapitre III :

$$Y_i = \frac{C_{i+1} - C_i}{C_{i+1}}$$

On peut donc écrire que

$$\frac{\Delta Y_i}{Y_i} = \frac{\Delta(C_{i+1} - C_i)}{C_{i+1} - C_i} + \frac{\Delta C_{i+1}}{C_{i+1}} \qquad (A5)$$

soit encore

$$\frac{\Delta Y_i}{Y_i} = \frac{\Delta C_{i+1} + \Delta C_i}{C_{i-1} - C_i} + \frac{\Delta C_{i+1}}{C_{i+1}} \qquad (A6)$$

Si l'on admet que ΔC_l et ΔC_{l+1} ont des valeurs à peu près identiques, on a :

$$\Delta Y_l = \Delta C_{l+1} \left[\frac{2}{C_{l+1}} + \frac{Y_l}{C_{l+1}} \right] \qquad (A7)$$

soit encore

$$\Delta Y_l = \frac{\Delta C_{l+1}}{C_{l+1}} (2 + Y_l) \qquad (A8)$$

A titre d'exemple, pour un rendement moyen Y_l sur l'étage l de l'ordre de 50% l'erreur absolue ΔY_l est au maximum de 3,2% si la concentration du gaz attaquant cet étage est de 2000 ppm, mais elle peut atteindre 37,5% si la concentration du gaz en dioxyde de soufre n'est que de 100 ppm.

2.2 Rendement global

Le rendement global en désulfuration est défini par la relation (21) du chapitre III :

$$Y_G = \frac{C_e - C_s}{C_e} \approx \frac{C_e - C_1}{C_e}$$

L'erreur relative sur ce rendement peut s'exprimer suivant l'équation :

$$\frac{\Delta Y_G}{Y_G} = \frac{\Delta C_e + \Delta C_1}{C_e - C_1} + \frac{\Delta C_e}{C_e} \qquad (A9)$$

En admettant que ΔC_1 et ΔC_e ont des valeurs à peu près égales et en faisant l'approximation

$$C_e \approx C_e - C_1$$

dans la mesure où C_1 est beaucoup plus faible que C_e, on peut écrire que :

$$\frac{\Delta Y_G}{Y_G} < \frac{3\ \Delta C_e}{C_e - C_1} \qquad (A10)$$

soit encore, pour l'erreur absolue sur le rendement global :

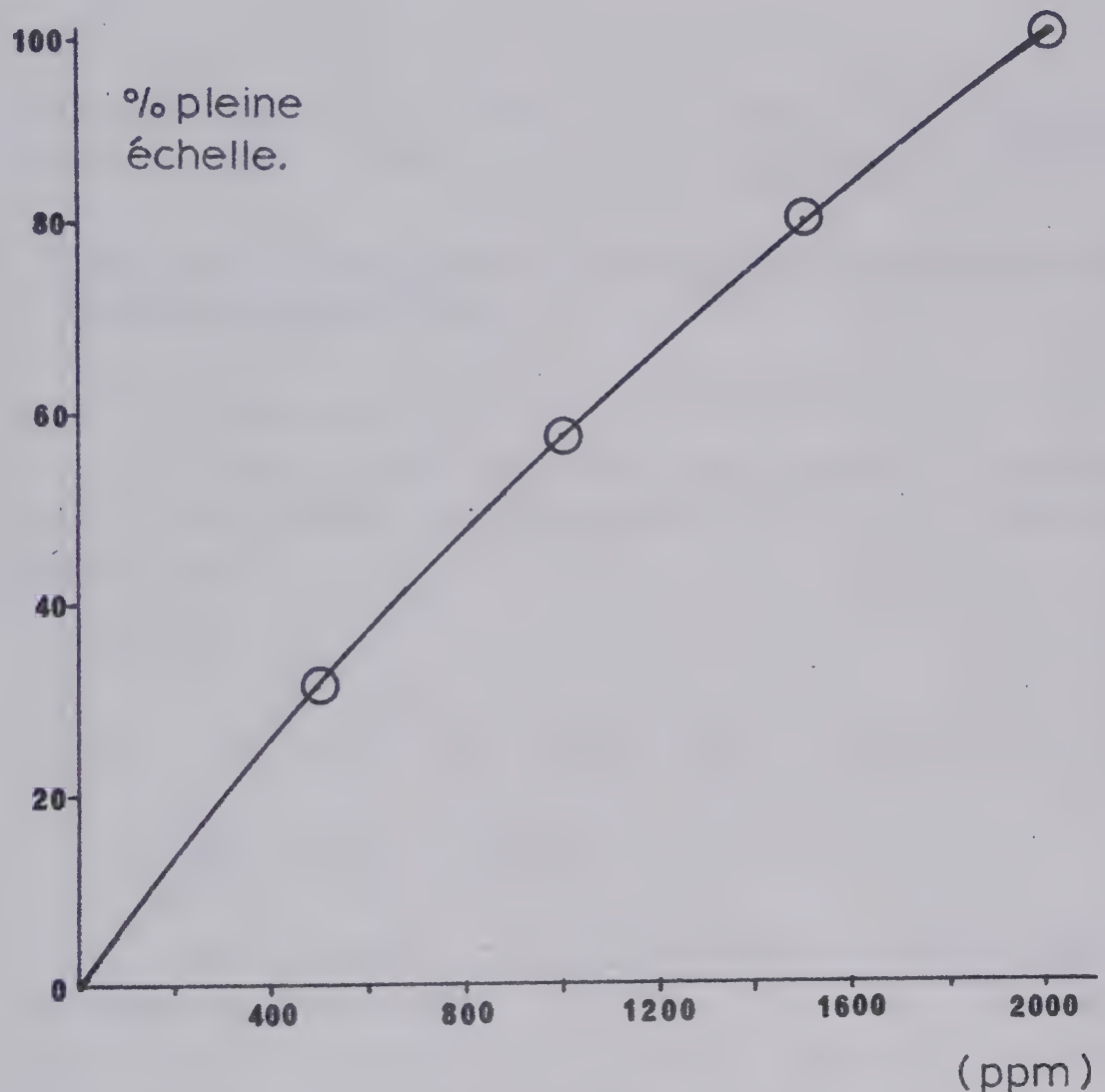


FIG. A-6.- Courbe d'étalonnage de l analyseur infrarouge.

$$\Delta Y_G < \frac{3\,\Delta C_e}{C_e} \qquad (A11)$$

Cette limite supérieure de l'erreur absolue ΔY_G ne dépend donc que de la concentration en dioxyde dans le gaz à traiter. Ainsi, pour C_e = 2000 ppm qui est la valeur choisie pour la plupart de nos expériences :

$$\Delta Y_G < 3{,}75\%$$

et pour le rendement le plus faible que nous avons obtenu lors de nos expériences (Y_G = 46%), l'erreur relative $\Delta Y_G/Y_G$ n'excède donc pas 8,2%.

3 - PRECISION DES BILANS EN SOUFRE CALCULES D'APRES LES CONCENTRATIONS EN DIOXYDE DANS LE COURANT GAZEUX -

3.1 Bilan partiel

La masse de soufre éliminée du courant gazeux à la traversée de l'étage i par unité de temps peut être exprimée à partir de la relation (39) du chapitre III :

$$Z_{1,i} = \frac{1}{2}\, Q_G\, \rho_{SO_2}\, (C_{i+1} - C_i)$$

la limite supérieure de l'erreur relative sur cette masse de soufre est donc :

$$\frac{\Delta Z_{1,i}}{Z_{1,i}} = \frac{\Delta Q_G}{Q_G} + \frac{\Delta C_{i+1} + \Delta C_i}{C_{i+1} - C_i} \qquad (A12)$$

L'erreur relative $\Delta Q_G/Q_G$ sur la détermination du débit gazeux peut être estimée au maximum à 3%.

Pour une différence moyenne de concentration $C_{i+1} - C_i$ de 300 ppm on a :

$$\frac{\Delta C_{i+1} + \Delta C_i}{C_{i+1} - C_i} < 17\%$$

Ainsi l'erreur relative $\Delta Z_{1,i}/Z_{1,i}$ est au plus de 20%.

Il est bien évident que cette limite peut être beaucoup plus élevée si la différence de concentration $C_{l+1} - C_l$ devient inférieure à 100 ppm. C'est ainsi que pour cette valeur $\Delta Z_{1,l}/Z_{1,l}$ peut dépasser 40%.

3.2 Bilan global

La masse de soufre éliminée du courant gazeux dans le réacteur s'exprime à partir de la relation (42) du chapitre III :

$$Z_{1G} = \frac{1}{2} Q_G \rho_{SO_2} (C_e - C_1)$$

On peut donc écrire que :

$$\frac{\Delta Z_{1G}}{Z_{1G}} = \frac{\Delta Q_G}{Q_G} + \frac{\Delta C_e + \Delta C_1}{C_e - C_1} \qquad (A13)$$

Pour un rendement global en désulfuration de 50%, on a :

$$C_e - C_1 = 0,5\ C_e \qquad (A14)$$

En admettant que ΔC_e = 25 ppm et ΔC_1 = 15 ppm et que la concentration C_e soit de 2000 ppm, on obtient :

$$\frac{\Delta Z_{1G}}{Z_{1G}} = 0,03 + \frac{40}{0,5 \times 2000} = 0,07$$

L'erreur relative sur le bilan global en soufre est donc inférieure à 7%. Cette limite se trouve réduite pour des rendements plus élevés.

4 - PRECISION DES ANALYSES DE SOLIDE -

Toutes les analyses de solide sont effectuées avec une précision absolue de l'ordre de 0,1 g de substance détectée pour 100 g de sorbant. Ainsi :

$\Delta m = 0,1\%$

$\Delta M = 0,1\%$

Pour des concentrations m en sulfate de l'ordre de 4%, l'erreur

relative $\Delta m/m$ est inférieure à 2,5%. De même pour des concentrations M en soufre total de l'ordre de 1,5%, l'erreur relative $\Delta M/M$ est inférieure à 7%.

5 - PRECISION DES BILANS EN SOUFRE CALCULES D'APRES LES CONCENTRATIONS EN SULFATE SUR LE SOLIDE -

5.1 Bilan partiel

Rappelons que la quantité de soufre fixée par unité de temps sur le sorbant au niveau de l'étage I peut être évaluée à partir de l'équation (40) du chapitre III :

$$Z_{2I} = \frac{1}{3} Q_S (m_I - m_{I-1})$$

L'erreur relative sur Z_{2I} est donc :

$$\frac{\Delta Z_{2I}}{Z_{2I}} = \frac{\Delta Q_S}{Q_S} + \frac{\Delta m_I + \Delta m_{I-1}}{m_I - m_{I-1}} \qquad (A15)$$

L'erreur relative sur le débit de solide peut être estimée à environ 5%.

Pour une différence de concentration $m_I - m_{I-1}$ mesurée de moins de 0,1%, l'erreur relative $\Delta(m_I - m_{I-1})/m_I - m_{I-1}$ peut atteindre 200%.

Ainsi l'erreur relative $\Delta Z_{2I}/Z_{2I}$ peut excéder 200%.

5.2 Bilan global

La quantité globale de soufre fixée par unité de temps sur le solide dans l'ensemble du réacteur peut être calculée suivant la relation (43) du chapitre III :

$$Z_{2G} = \frac{1}{3} Q_S (m_4 - m_0)$$

Pour une différence de concentration $m_1 - m_0$ inférieure à 0,4%, l'erreur relative

$$\frac{\Delta Z_{2G}}{Z_{2G}} = \frac{\Delta Q_s}{Q_s} + \frac{2\,\Delta m}{m_4 - m_0} \qquad (A16)$$

peut dépasser 50%.

Cette limite est considérablement réduite lorsque la différence de concentration $M_4 - M_1$ devient supérieure à 1,5%.

6 - PRECISION DES BILANS EN SOUFRE CALCULES D'APRES LES CONCENTRATIONS EN SOUFRE TOTAL SUR LE SOLIDE -

6.1 Bilan partiel

La quantité de soufre fixée par unité de temps sur le solide sur l'étage I peut être évaluée à partir de l'équation (41) du chapitre III :

$$Z_{3I} = Q_s\,(M_I - M_{I-1})$$

On peut donc écrire que

$$\frac{\Delta Z_{3I}}{Z_{3I}} = \frac{\Delta Q_s}{Q_s} + \frac{\Delta M_I + \Delta M_{I-1}}{M_I - M_{I-1}} \qquad (A17)$$

Pour des différences de concentrations $M_I - M_{I-1}$ inférieure à 0,05%, l'erreur relative sur Z_{3I} devient supérieure à 400%.

6.2 Bilan global

La quantité globale de soufre fixée par unité de temps sur le solide peut être calculée à partir de l'équation (44) du chapitre III :

$$Z_{3G} = Q_s\,(M_4 - M_0)$$

Pour une différence de concentration $M_4 - M_0$ de l'ordre de 0,1%, l'erreur relative $\Delta Z_{3G}/Z_{3G}$ sur le bilan en soufre peut dépasser 200%.

7 - PRECISION DU CALCUL DE LA QUANTITE MAXIMALE DE SOUFRE QUI PEUT ETRE FIXEE SUR LE SOLIDE -

Appelons m_{cu} le pourcentage massique de cuivre sur le solide. On

peut déterminer la masse de cuivre maximale qui peut être fixée par le solide par unité de temps à partir de l'équation :

$$Z_{max} = 32 \left[\frac{m_{cu}}{63,5} - \frac{m_e}{96} \right] \qquad (A18)$$

On a alors :

$$\frac{\Delta Z_{max}}{Z_{max}} = \frac{\Delta Q_s}{Q_s} + \frac{\frac{1}{63,5} \Delta m_{cu} + \frac{1}{96} \Delta m_e}{\frac{m_{cu}}{63,5} - \frac{m_e}{96}} \qquad (A19)$$

En estimant que :

$$\Delta m_{cu} = \Delta m_e = 0,1\%$$

et dans les conditions correspondant à l'expérience 105, on a :

$$\frac{\Delta Z_{max}}{Z_{max}} = 0,05 + 0,159 = 0,209$$

Ainsi, l'erreur relative sur la masse maximale de soufre que peut fixer le solide par unité de temps peut excéder 20%.

La nomenclature utilisée dans l'Annexe II est celle de la partie principale de la thèse.

ANNEXE III

/CALCUL DE DISTRIBUTION DE TEMPS DE SEJOUR ET DES CONCENTRATIONS DES PARTICULES/

1 - DISTRIBUTION DU TEMPS DE SEJOUR GLOBAL DES PARTICULES DANS L'ETAGE 1 -

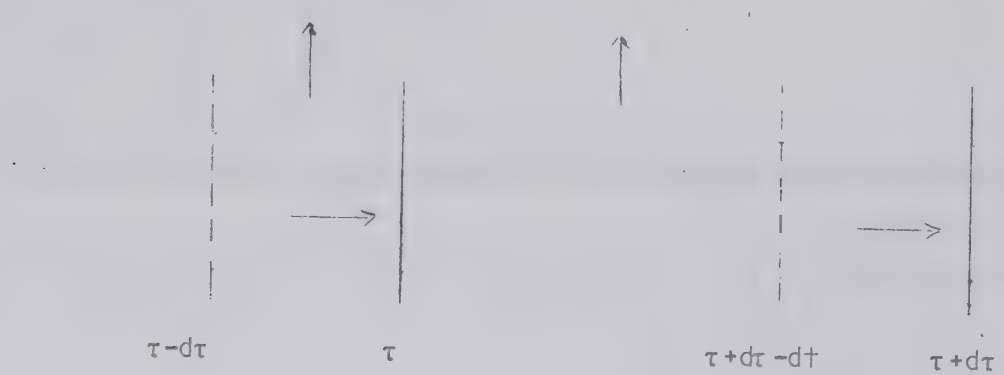
La densité de population en particules quittant le premier étage du réacteur est donnée par la relation (57) du chapitre IV. On peut donc écrire :

$$n_1^{\dagger} = n_o \, EXP \, (- \frac{\tau}{\overline{\tau}}) \qquad (A20)$$

où suivant les équations (54) et (55) du chapitre IV :

$$n_o = \frac{N}{W} = \frac{6}{\Pi \, d_s^3 \, \rho_s} \cdot \frac{1}{\overline{\tau}}$$

La distribution de temps de séjour global des particules quittant le deuxième étage peut être déterminée à partir d'un bilan de population effectué sur ce deuxième étage. Ce bilan peut être établi comme pour un appareil monoétagé ; toutefois, le nombre des particules parvenant dans le domaine de temps de séjour $\lfloor \tau, \ \tau + d\tau \rfloor$ entre les instants t et t + dt dans le deuxième étage doit prendre en compte celui des particules ayant séjourné entre τ et $\tau + d\tau$ dans le premier étage et pénétrant dans le deuxième étage entre les deux instants considérés.



Ce bilan s'écrit :

$$(W - Q_s\, d\dagger)\, n_2^\dagger(\tau)\, d\dagger + Q_s\, d\dagger\, n_1^\dagger(\tau)\, d\tau = W\, n_2^\dagger(\tau + d\tau)\, d\dagger + Q_s\, d\dagger\, n_2^\dagger(\tau)\,(d\tau - d\dagger) \tag{A21}$$

soit

$$W\left[n_2^\dagger(\tau + d\tau) - n_2^\dagger(\tau)\right] + Q_s\, n_2^\dagger(\tau)\, d\tau = Q_s\, n_1^\dagger(\tau)\, d\tau \tag{A22}$$

ou encore

$$\frac{d\, n_2^\dagger}{d\tau} + \frac{n_2^\dagger(\tau)}{\overline{\tau}} = \frac{n_1^\dagger(\tau)}{\overline{\tau}} \tag{A23}$$

En tenant compte de l'équation (A20), l'équation (A23) s'intègre en

$$n_2^\dagger(\tau) = \left(\frac{n_o\, \tau}{\overline{\tau}} + \lambda\right) \mathrm{EXP}\left(-\frac{\tau}{\overline{\tau}}\right) \tag{A24}$$

où λ est une constante que l'on peut déterminer en exprimant le nombre total de particules présentes à chaque instant dans le deuxième étage. Ce nombre de particules est

$$W \int_o^\infty n_2^\dagger(\tau)\, d\tau = W\,(n_o + \lambda)\,\overline{\tau} \tag{A25}$$

soit

$$W \int_o^\infty n_2^\dagger(\tau)\, d\tau = (\mathcal{N} + W\,\lambda)\,\overline{\tau} \tag{A26}$$

Il est aussi égal à $\mathcal{N}\,\overline{\tau}$. On tire donc

$$\lambda = 0 \tag{A27}$$

d'où

$$n_2^\dagger(\tau) = n_o \frac{\tau}{\overline{\tau}}\ \mathrm{EXP}\left(-\frac{\tau}{\overline{\tau}}\right) \tag{A28}$$

Cette équation peut se généraliser.

Supposons que :

$$n^{\dagger}_{I-1}(\tau) = n_o \frac{\tau^{I-2}}{(I-1)!\,\bar{\tau}^{I-2}} \text{ EXP } (-\frac{\tau}{\bar{\tau}}) \qquad \text{(A29)}$$

et déterminons la densité de population en particules ayant séjourné un temps global τ dans les I premiers étages du réacteur. Le bilan de population sur l'étage I s'écrit :

$$\frac{dn^{\dagger}_I}{d\tau} + \frac{n^{\dagger}_I(\tau)}{\bar{\tau}} = \frac{n^{\dagger}_{I-1}(\tau)}{\bar{\tau}} \qquad \text{(A30)}$$

Cette équation s'intègre en

$$n^{\dagger}_I(\tau) = (\frac{1}{I-1} \frac{n_o \tau^{I-1}}{(I-2)!\,\bar{\tau}^{I-1}} + \lambda) \text{ EXP } (-\frac{\tau}{\bar{\tau}}) \qquad \text{(A31)}$$

on montre encore que $\lambda = 0$, d'où

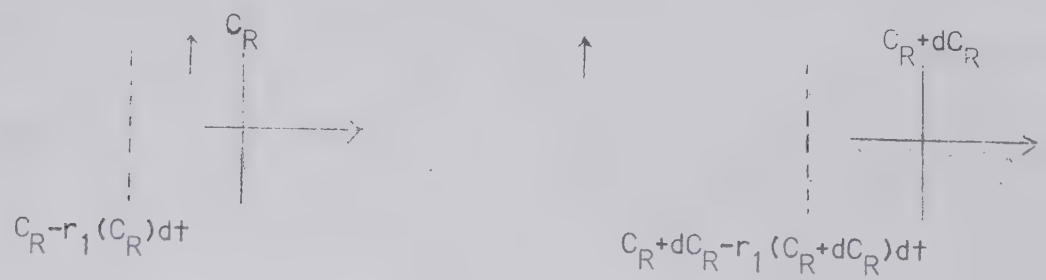
$$n^{\dagger}_I(\tau) = n_o \frac{\tau^{I-1}}{(I-1)!\,\bar{\tau}^{I-1}} \text{ EXP } (-\frac{\tau}{\bar{\tau}}) \qquad \text{(A32)}$$

La relation est donc récurrente et peut être appliquée quel que soit le nombre d'étages de l'appareil.

2 - DISTRIBUTION DE CONCENTRATION DES PARTICULES DANS L'ETAGE I -

Soit $n_I(C_R)$ la densité de population en particules de l'étage I ayant une concentration C_R.

Nous allons établir un bilan de population afin de dénombrer les particules de sorbant présentes sur l'étage I et dont la concentration est comprise entre C_R et $C_R + dC_R$.



Le nombre de particules de sorbant dont la concentration entre dans le domaine $\lfloor C_R,\ C_R + dC_R \rfloor$ entre les instants t et t + dt est égal au nombre de particules de l'étage I dont la concentration au temps t est comprise entre C_R et $C_R - r_{1I}\ (C_R)\ dt$ diminuée du nombre de particules de cette catégorie soutirées entre t et t + dt. En outre, il convient d'ajouter le nombre de particules arrivant de l'étage I-1 entre t et t + dt et possédant une concentration comprise entre C_R et $C_R + dC_R$. Ce nombre est donc :

$$(W - Q_s\ dt)\ n_I\ (C_R)\ r_{1I}\ (C_R)\ dt + Q_s\ dt\ n_{I-1}\ (C_R)\ dC_R$$

Le nombre de particules de sorbant dont la concentration quitte le domaine $\lfloor C_R,\ C_R + dC_R \rfloor$ entre t et t + dt est égal à la somme du nombre de particules dont la concentration au temps t est comprise entre $C_R + dC_R - r_{1I}\ (C_R + dC_R)\ dt$ augmenté du nombre de particules dont la concentration est comprise entre C_R et $C_R + dC_R - r_{1I}\ (C_R + dC_R)\ dt$ qui sont soutirées entre les instants t et t + dt, soit

$$W n_I\ (C_R+dC_R)\ r_{1I}\ (C_R+dC_R)dt + Q_s dt n_I(C_R)\ \lfloor dC_R - r_{1I}\ (C_R+dC_R)dt \rfloor$$

En régime permanent, ces nombres de particules sont égaux.
En admettant l'approximation

$$n_I\ (C_R)\ r_{1I}\ (C_R + dC_R) = n_I\ (C_R)\ r_{1I}\ (C_R) \qquad \text{(A33)}$$

le bilan s'écrit

$$W \frac{d(n_I r_{1I})}{dC_R} + Q_s\ n_I = Q_s\ n_{I-1} \qquad \text{(A34)}$$

soit

$$\frac{d(n_I r_{1I})}{dC_R} + \frac{n_I}{\tau} = \frac{n_{I-1}}{\tau} \qquad \text{(A35)}$$

La concentration C_{Ro} des particules introduites sur le premier étage est considérée comme uniforme. On peut donc écrire que

$$\frac{d(n_1 r_{11})}{dC_R} + \frac{n_1}{\bar{\tau}} = 0 \qquad \text{(A36)}$$

avec

$$r_{11} = - k_1 C_{p1} C_R$$

L'équation (A36) s'intègre en

$$n_1 = \lambda \; C_R^{\frac{1}{k_1 C_{p1} \bar{\tau}} - 1} \qquad \text{(A37)}$$

On détermine la constante λ en écrivant que

$$\int_o^{C_{Ro}} n_1 \, dC_R = n_o \bar{\tau} \qquad \text{(A38)}$$

Il vient alors

$$\lambda = \frac{n_o}{k_1 C_{p1}} \; C_{Ro}^{- \frac{1}{k_1 C_{p1} \bar{\tau}}} \qquad \text{(A39)}$$

d'où

$$n_1 = \frac{n_o}{k_1 C_{p1} C_{Ro}} \left(\frac{C_R}{C_{Ro}}\right)^{\frac{1}{k_1 C_{p1} \bar{\tau}} - 1} \qquad \text{(A40)}$$

De même on peut montrer que :

$$n_I = \frac{n_o}{k_1 C_{Ro}} \sum_{j=1}^{I} \frac{C_{pj}^{I-2}}{\prod_{\substack{k=1 \\ k \neq j}}^{I} (C_{pj} - C_{pk})} \left(\frac{C_R}{C_{Ro}}\right)^{\frac{1}{k_1 C_{pj} \bar{\tau}} - 1} \qquad \text{(A41)}$$

est solution de l'équation (A35).

On a, en effet :

$$n_I r_{11} = - n_o C_{p1} \sum_{j=1}^{I} \frac{C_{pj}^{I-2}}{\prod_{\substack{k=1 \\ k \neq j}}^{I} (C_{pj} - C_{pk})} \left(\frac{C_R}{C_{Ro}}\right)^{\frac{1}{k_1 C_{pj} \bar{\tau}}} \qquad \text{(A42)}$$

et

$$\frac{d(n_I r_{II})}{dC_R} = \frac{-n_o C_{pI}}{k_1 C_{Ro} \bar{\tau}} \sum_{j=1}^{I} \frac{C_{pj}^{I-3}}{\prod_{\substack{k=1 \\ k\neq j}}^{I} (C_{pj} - C_{pk})} \left(\frac{C_R}{C_{Ro}}\right)^{\frac{1}{k_1 C_{pj} \bar{\tau}} - 1} \qquad \text{(A43)}$$

On a alors

$$\frac{d(n_I r_{II})}{dC_R} + \frac{n_I}{\bar{\tau}} = \frac{n_o}{k_1 C_{Ro} \bar{\tau}} \sum_{j=1}^{I} \frac{(C_{pI} - C_{pj}) C_{pj}^{I-3}}{\prod_{\substack{k=1 \\ k\neq j}}^{I} (C_{pj} - C_{pk})} \left(\frac{C_R}{C_{Ro}}\right)^{\frac{1}{k_1 C_{pj} \bar{\tau}} - 1} \qquad \text{(A44)}$$

soit encore

$$\frac{d(n_I r_{II})}{dC_R} + \frac{n_I}{\bar{\tau}} = \frac{n_o}{k_1 C_{Ro} \bar{\tau}} \sum_{j=1}^{I-1} \frac{C_{pj}^{I-3}}{\prod_{\substack{k=1 \\ k\neq j}}^{I} (C_{pj} - C_{pk})} \left(\frac{C_R}{C_{Ro}}\right)^{\frac{1}{k_1 C_{pj} \bar{\tau}} - 1} \qquad \text{(A45)}$$

d'où

$$\frac{d(n_I r_{II})}{dC_R} + \frac{n_I}{\bar{\tau}} = \frac{n_{I-1}}{\bar{\tau}}$$

La nomenclature utilisée dans l'annexe III est celle de la partie principale de la thèse.

ANNEXE IV

```
 L00/K1216,VISCARRA-MENDOZA/
6 /12 / 2

/60,LO
08
78A A82E
      C "MODELE DAVIDSON-HARRISON" MELANGE PARFAIT DU GAZ DANS L'EMULSION
            DIMENSION XOB(4),XMO(4),A(4),TAB(4,4),HESS(4,4),C(4),CONV(4)
            COMMON H,UG,US,UMF,S,DSO2,CKO,XND,G,XMS,XK1,XK2,CO,DT
            COMMON C1,C2,C3,C4,CR1,CR2,CR3,CR4,CS1,CS2,CS3,CS4,CB1,CB2,CB3,CB4
          1 READ(105,2,END=99)H,UG,US,XMS,CO,A(1),A(2),A(3),A(4)
0056      2 FORMAT(1X,4F7.2,5E10.4)
0056        DT=9.80
005C        UMF=18.68
0062        S=75.43
0068        DSO2=0.386
006E        XND=360.0
0074        G=980.0
007A        XK1=53150.0
0080        XK2=6790.0
0086        DO 20 I=1,4
008A     20 XOB(I)=0.0
009E        N=4
00A2        NPA=4
00A6        OM=0.5
00AA        ECAR=1.0E-04
00AE        KIMP=1
00B2        CALL IDENMU(XOB,XMO,N,A,NPA,TAB,HESS,OM,ECAR,KIMP,NAP,ZMIN)
00B6        C(1)=C1
00BC        C(2)=C2
00C8        C(3)=C3
00D4        C(4)=C4
00F0        WRITE(108,13)(XMO(I),I=1,4)
0104     13 FORMAT(/,25X,'VALEURS DES POLYNOMES',/,5X,4G12.4)
0104        WRITE(108,35) C1,C2,C3,C4,CR1,CR2,CR3,CR4,CS1,CS2,CS3,CS4,CB1,CB2,
           1CB3,CB4
018E     35 FORMAT(/,4X,'C1=',4E10.4,/,4X,'CR1=',4F10.4,/,4X,'CS1=',4E10.4,/,
           14X,'CB1=',4E10.4)
018E        DO 50 I=1,4
0192        CONV(I)=100.*(CO-C(I))/CO
01B4        WRITE(108,60) I,CONV(I)
01D2     60 FORMAT(1X,10X,4HCONV,I1,1H=,F6.3,1H%)
01D2     50 CONTINUE
01DA        GO TO 1
01DC     99 STOP
01DE        END
APPELES :




00   **
            SUBROUTINE MODELE(A,XMO)
            DIMENSION A(4),XMO(4)
            COMMON H,UG,US,UMF,S,DSO2,CKO,XND,G,XMS,XK1,XK2,CO,DT
            COMMON C1,C2,C3,C4,CR1,CR2,CR3,CR4,CS1,CS2,CS3,CS4,CB1,CB2,CB3,CB4
            U=UG/S
0010        HO=0.347*(S*(U-UMF)/XND)**0.4
0028        H1=0.652*(S*(U-UMF))**0.4
003C        DH=HT-(HT-HO)*DT*(1.-EXP(-0.3*H/DT))/(0.3*H)
0070        UB=U-UMF+0./11*(G*DB)**0.5
008A        HMF=H*(1.-(U-UMF)/UB)
009L        VB=0.5236*DB**3
00AA        XKG=0.975*DSO2**0.5*(G/DB)**0.25
00C8        D=2.3562*UMF*DB**2+3.1416*XKG*DB**2
00EA        X=D*H/(UB*VB)
00FA        BETA=1.-UMF/U
0106        T=XMS/US
0110        CP1=A(1)
0116        CP2=A(2)
011E        CP3=A(3)
0126        CP4=A(4)
012F        CB4=CP4+(CO-CP4)*EXP(-X)
0146        C4=BETA*CB4+(1.-BETA)*CP4
015A        CB3=CP3+(C4-CP3)*EXP(-X)
0172        C3=BETA*CB3+(1.-BETA)*CP3
0186        CB2=CP2+(C3-CP2)*EXP(-X)
019E        C2=BETA*CB2+(1.-BETA)*CP2
01B2        CB1=CP1+(C2-CP1)*EXP(-X)
01CA        C1=BETA*CB1+(1.-BETA)*CP1
```

```
01DE            Y1=1.+XK1*CP1*T
01EA            Y2=1.+XK1*CP2*T
01F6            Y3=1.+XK1*CP3*T
0202            Y4=1.+XK1*CP4*T
020E            Z1=1.+XK2*CP1*T
021A            Z2=1.+XK2*CP2*T
0226            Z3=1.+XK2*CP3*T
0232            Z4=1.+XK2*CP4*T
023E            W=XK1*CR0/(XK2-XK1)
0254            CR1=CR0/Y1
025E            CS1=W*(1./Y1-1./Z1)
0270            CR2=CR0/(Y1*Y2)
0280            CS2=W*(1./(Y1*Y2)-1./(Z1*Z2))
029E            CR3=CR0/(Y1*Y2*Y3)
02B0            CS3=W*(1./(Y1*Y2*Y3)-1./(Z1*Z2*Z3))
02D2            CR4=CR0/(Y1*Y2*Y3*Y4)
02E6            CS4=W*(1./(Y1*Y2*Y3*Y4)-1./(Z1*Z2*Z3*Z4))
030C            BE=1.-BETA*EXP(-X)
031E            XCP1=C2*BE/(BE+(HMF*(XK1*CR1+XK2*CS1)/U))
0344            XCP2=C3*BE/(BE+(HMF*(XK1*CR2+XK2*CS2)/U))
036A            XCP3=C4*BE/(BE+(HMF*(XK1*CR3+XK2*CS3)/U))
0390            XCP4=C0*BE/(BE+(HMF*(XK1*CR4+XK2*CS4)/U))
03B6            XMO(1)=CP1-XCP1
03C2            XMO(2)=CP2-XCP2
03D0            XMO(3)=CP3-XCP3
03DE            XMO(4)=CP4-XCP4
03EC            RETURN
03EE            END
APPELES :



000   **

F/
046
759A 79EC
                AUCUNE ERREUR DETECTEE PAR LA  COMPILATION

DX/FR,SL
020
7666 9478

RENCES NON SATISFAITES***


000
762E A2FA
                                TOTAL TIME:  0 H   1 M  43 S    RUN TIME:  0 H   0 M
```

```
; L00/K1216,VISCARRA-MENDOZA/
.6 / 9 /58

)/60,L0
)08
'78A A82E
      C "MODELE DAVIDSON-HARRISON"ECOULEMENT PISTON DU GAZ DANS L'EMULSION
            DIMENSION XOB(4),XMO(4),A(4),TAB(4,4),HESS(4,4)
            DIMENSION C(4),CR(4),CS(4),YK(4),CB(4),CP(4),XCM(4),XC(4),YM1(4),
           1YM2(4),CONV(4)
            COMMON H,UG,US,UMF,S,DSO2,CRO,XND,G,XMS,XK1,XK2,CO,DT
            COMMON C,CR,CS,CB,CP
          1 READ(105,2,END=99)H,UG,US,XMS,CO,A(1),A(2),A(3),A(4)
0056      2 FORMAT(1X,4F7.2,5E10.4)
0056        DT=9.80
005C        UMF=18.68
0062        S=75.43
0068        DSO2=0.386
006E        XND=360.0
0074        G=980.0
007A        XK1=53150.0
0080        XK2=6790.0
0086        A(1)=(A(1)+A(2))/2.
0098        A(2)=(A(2)+A(3))/2.
00AE        A(3)=(A(3)+A(4))/2.
00C4        A(4)=(A(4)+CO)/2.
00D6        DO 20 I=1,4
00DA     20 XOB(I)=0.0
00EE        N=4
00F2        NPA=4
00F6        OM=0.5
00FA        ECAR=1.0E-04
00FE        KIMP=1
0102        CALL IDENMU(XOB,XMO,N,A,NPA,TAB,HESS,OM,ECAR,KIMP,NAP,ZMIN)
0106        WRITE(108,13)(XMO(I),I=1,4)
012A     13 FORMAT(/,4X,'VALEURS DES POLYNOMES=',3X,4G12.4)
012A        WRITE(108,35)(C(I),I=1,4),(CR(I),I=1,4),(CS(I),I=1,4),(CB(I),I=1,
           1),(CP(I),I=1,4)
01C0     35 FORMAT(/,4X,'CI=',4E10.4,/,4X,'CRI=',4E10.4,/,4X,'CSI=',4E10.4,/,
           14X,'CBI=',4E10.4,/,4X,'CPI=',4E10.4)
01C0        DO 50 I=1,4
01C4        CONV(I)=100.*(CO-C(I))/CO
01E8        WRITE(108,60) I,CONV(I)
0206     60 FORMAT(1X,10X,4HCONV,I1,1H=,F6.3,1H%)
0206     50 CONTINUE
020E        GO TO 1
0210     99 STOP
0212        END
APPELES :
)00   **
            SUBROUTINE MODELE(A,XMO)
            DIMENSION A(4),XMO(4)
            DIMENSION C(4),CR(4),CS(4),YK(4),CB(4),CP(4),XCM(4),XC(4),YM1(4),
           1YM2(4)
            COMMON H,UG,US,UMF,S,DSO2,CRO,XND,G,XMS,XK1,XK2,CO,DT
            COMMON C,CR,CS,CB,CP
            U=UG/S
0010        HO=0.547*(S*(U-UMF)/XND)**0.4
0028        HI=0.652*(S*(U-UMF))**0.4
003C        DB=HI-(HI-HO)*DT*(1.-EXP(-0.3*H/DT))/(0.3*H)
0070        UB=U-UMF+0.711*(G*DB)**0.5
008A        HMF=H*(1.-(U-UMF)/UB)
009E        VB=0.5236*DB**3
00AA        XKG=0.975*DSO2**0.5*(G/DB)**0.25
00C8        O=2.5562*UMF*DB**2+3.1416*XKG*DB**2
00E8        X=O*H/(UB*VB)
00F8        BETA=1.-UMF/U
0106        T=XMS/QS
0110        CM1=A(1)
0116        CM2=A(2)
011E        CM3=A(3)
0126        CM4=A(4)
012E        Y1=1.+XK1*CM1*T
013A        Y2=1.+XK1*CM2*T
0146        Y3=1.+XK1*CM3*T
0152        Y4=1.+XK1*CM4*T
```

```
015E          Z1=1.+XK2*CM1*T
016A          Z2=1.+XK2*CM2*T
0176          Z3=1.+XK2*CM3*T
0182          Z4=1.+XK2*CM4*T
018E          W=XK1*CR0/(XK2-XK1)
01A4          CR(1)=CR0/Y1
01B4          CS(1)=W*(1./Y1-1./Z1)
01CC          CR(2)=CR0/(Y1*Y2)
01E2          CS(2)=W*(1./(Y1*Y2)-1./(Z1*Z2))
0206          CR(3)=CR0/(Y1*Y2*Y3)
021E          CS(3)=W*(1./(Y1*Y2*Y3)-1./(Z1*Z2*Z3))
0246          CR(4)=CR0/(Y1*Y2*Y3*Y4)
0260          CS(4)=W*(1./(Y1*Y2*Y3*Y4)-1./(Z1*Z2*Z3*Z4))
028C          DO 1 I=1,4
0290        1 YK(I)=RMF*(XK1*CR(I)+XK2*CS(I))/U
02CC          DO 2 I=1,4
02D0          YM1(I)=-0.5*(X+YK(I))/(H*(1.-BETA))
             1+0.5*(((X+YK(I))/(H*(1.-BETA)))**2
             2-4.0*YK(I)*X/((1.-BETA)*H**2))**0.5
0342        2 YM2(I)=-0.5*(X+YK(I))/(H*(1.-BETA))
             1-0.5*(((X+YK(I))/(H*(1.-BETA)))**2
             2-4.0*YK(I)*X/((1.-BETA)*H**2))**0.5
038C          XC(4)=C0
03C8          DO 3 J=1,4
03CC          I=5-J
0302          CB(I)=XC(I)*(YM1(I)*EXP(YM2(I)*H)-YM2(I)*EXP(YM1(I)*H))/(YM1(I)-Y
             12(I))
0428          CP(I)=XC(I)*(YM1(I)*(1.+YM2(I)*H/X)*EXP(YM2(I)*H)-YM2(I)*(1.+YM1(
             1)*H/X)*EXP(YM1(I)*H))/(YM1(I)-YM2(I))
04A6          C(I)=BETA*CB(I)+(1.-BETA)*CP(I)
04D6          XCM(I)=XC(I)*((YM1(I)/YM2(I))*(1.+H*YM2(I)/X)*(EXP(YM2(I)*H)-1.)
             1-(YM2(I)/YM1(I))*(1.+H*YM1(I)/X)*(EXP(YM1(I)*H)-1.))
             1/(H*(YM1(I)-YM2(I)))
056E          K=I-1
0574          IF(K) 3,3,4
057E        4 XC(K)=C(I)
0598        3 CONTINUE
05A0          DO 5 I=1,4
05A4        5 XMO(I)=A(I)-XCM(I)
05CC          RETURN
05CE          END
APPELES :



000  **

F/
046
759A 79EC
          AUCUNE ERREUR DETECTEE PAR LA  COMPILATION

DX/FR,SL
020
7666 9478

RENCES NON SATISFAITES***


000
762E A5F8
                    TOTAL TIME:  0 H   2 M   4 S    RUN TIME:  0 H   0 M
```

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE
DE TOULOUSE

D E C I S I O N

Le Président de l'Institut National Polytechnique de TOULOUSE

VU les dispositions de l'article 11 de l'arrêté du 16 avril 1974 sur le DIPLOME DE DOCTEUR-INGENIEUR

VU le rapport de thèse établi par un des membres du jury

AUTORISE Monsieur VIZCARRA MENDOZA Mario

à présenter une thèse en soutenance pour l'obtention du DIPLOME de DOCTEUR-INGENIEUR devant un jury composé de :

M. ANGELINO, Professeur à l'I.N.P.T. — Président

M. BOURBON, Professeur à l'INSERM
M. BUGAREL, Professeur à l'I.N.P.T.
M. LAGUERIE, Maître-Assistant à l'I.N.P.T.
M. VOIRIN, Ingénieur à la S.N.E.A. Lacq
— Membres

A TOULOUSE, le 16 novembre 1979
Le Président de l'I.N.P.T.

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE
MINISTÈRE DES UNIVERSITÉS

Professeur G. MONTEL